

**Untersuchungen zum Adsorptionsverhalten molekularer
Filme epikutikularer Wachse auf artifiziellen Oberflächen**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades (Dr.rer.nat.)

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

Alexander Hommes

aus Wachtberg

Bonn 2010

Angefertigt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn
am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Bonn
Abteilung für Festkörpergrenzflächen

Promotionskommission:

Erstgutachter: Prof. Dr. Dr. hc K. Wandelt

Zweitgutachter: Prof. Dr. S. Höger

Weitere Mitglieder der Kommission

Prof. Dr. J. Beck

Prof. Dr. W. Barthlott

Tag der Promotion: 13.07.2010

Veröffentlicht im Jahre 2011

*„Ob etwas, worüber man nichts wissen kann,
doch existiert, darüber soll man sich (...)
doch wohl ebensowenig den Kopf zerbrechen
wie über die alte Frage,
wie viele Engel auf einer Nadelspitze sitzen können.“*

***Zitat des österreichischen Physikers Wolfgang Pauli (1900-1958)
zum Vertrauen in messbare Größen.***

Für meine Liebsten...

Inhaltsverzeichnis:

Kapitel 1) Einleitung.....	11
1.1 Epikutikulare Wachse.....	14
1.2 Die Kutikula.....	14
1.3 Zusammensetzung kutikularer Wachse.....	15
1.3.1 Epikutikulare Wachskristalle.....	15
1.4 Aufbau der vorliegenden Arbeit.....	17
Kapitel 2) Methodische und theoretische Grundlagen	18
2.1 Theorie der Rasterelektronenmikroskopie (REM).....	18
2.2 SPM (Scanning-Probe-Microscopy): STM (Scanning-Tunneling-Microscopy) und AFM (Atomic-Force-Microscopy).....	19
2.3 Theorie der Rastertunnelmikroskopie.....	23
2.3.1 Der Tunneleffekt.....	24
2.3.2 Beschaffenheit der Tunnelspitze.....	26
2.3.3 Anforderungen an die Probe.....	26
2.3.4 Das verwendete STM.....	27
2.4 Theorie der Rasterkraftmikroskopie.....	29
2.4.1 Cantilever.....	31
2.4.2 Topographiedaten.....	33
2.4.3 Kontakt-Modus.....	34
2.4.4 Dynamische Modi.....	34
2.4.5 Wechselwirkungen zwischen Cantilever und Probe.....	35
2.4.5.1 Kurzreichweitige Wechselwirkung im Kontaktbereich.....	36
2.4.5.1.1 Repulsive Wechselwirkung.....	36
2.4.5.1.2 Attraktive Wechselwirkung.....	37
2.4.5.1.2.1 Kovalente Bindungen.....	37
2.4.5.1.2.2 Metallische Bindung.....	37
2.4.5.1.2.3 Elektrostatische Anteile.....	38
2.4.5.2 Langreichweitige Wechselwirkungen im Kontaktbereich.....	39
2.4.5.2.1 Van-der-Waals-Wechselwirkung.....	39
2.4.5.2.2 Elektrostatische Wechselwirkung.....	41
2.4.5.2.3 Kapillarkräfte.....	42
2.4.6 Das Gesamtpotenzial.....	42
2.4.7 Kräfte in Flüssigkeiten.....	43
2.4.8 Messungen von Kraft-Abstands-Kurven.....	44
2.4.8.1 Kraftgradient-Detektion.....	45
2.4.8.2 Non-Contact-Modus (NC).....	47
2.4.8.3 Intermittent-Contact-Modus (IC).....	48
2.4.8.4 Phaseninformationen und Kontraste.....	48
2.4.9 Lateralkraftmikroskopie (LFM).....	50
2.4.9.1 Reibung im makroskopischen Maßstab.....	51
2.4.9.2 Reibung auf atomarer Ebene.....	51

2.4.9.3 Das LFM-Signal.....	51
2.5 Der Scanner.....	52
2.5.1 Piezomaterialien.....	52
2.5.2 Aufbau eines Scanners.....	53
2.5.3 Alterungsprozess eines Piezos.....	54
2.5.4 Abweichung der Piezoauslenkung vom linearen Verhalten.....	55
2.5.5 Korrektur der Scannerbewegung.....	56
2.5.5.1 Softwarekorrektur.....	56
2.5.5.2 Hardwarekorrektur.....	56
2.5.6 Schwingungsentkopplung.....	56
2.5.7 Thermische/mechanische Drift.....	57
2.6 Artefakte.....	57
2.6.1 Kantenartefakte.....	57
2.6.2 Spitzenartefakte.....	58
2.6.3 Einfluss der Scangeschwindigkeit.....	59
2.6.4 Feedback-Einstellung.....	60
2.6.5 „Glitches“.....	60
2.6.6 Deformation der Probenoberfläche.....	61
2.6.7 Allgemeines zur Auflösungsbegrenzung.....	61
Kapitel 3) Eigenschaften von Wachsen und Paraffinen.....	62
3.1 Bestandteile des epikutikularen Wachses am Beispiel des Weizens (Triticum aestivum L., c.v. „Naturestar“).....	62
3.2 Die Grundregeln der Selbstorganisation molekularer Adsorbate	64
3.2.1 Heterogene Kristallisation organischer Schichten.....	70
3.2.1.1 Kommensurable Epitaxie.....	71
3.2.1.2 Koinzidente Epitaxie.....	71
3.2.1.3 Inkommensurable Epitaxie.....	71
3.2.2 Zum Verständnis von Schichtsystemen.....	71
3.3 Beschichtungstechniken aus Lösung.....	75
3.3.1 Drop-Casting, Film-Casting-und Spin-Coating-Verfahren	75
3.3.2 „Coffee Drop“-Effekt.....	75
3.4 Allgemeine physikalische Eigenschaften von n-Alkan(ol)en.....	78
3.4.1 Polymorphismus der Alkane.....	79
3.4.2 Polymorphismus der Alkohole.....	84
3.4.3 Grenzflächenverhalten und Oberflächengefrieren.....	87
Kapitel 4) Prototypische Strukturen von natürlichem Weizen-Wachs auf artifiziellen Modelloberflächen.....	91
4.1 Die Substrate.....	91
4.1.1 Das Silizium.....	91
4.1.2 Der HOPG.....	91
4.1.3 Das Mica (Glimmer).....	93

4.2 AFM-Untersuchungen auf Silizium.....	95
4.3 AFM-Untersuchungen auf Graphit (HOPG).....	97
4.4 AFM-Untersuchungen auf Glimmer.....	101
Kapitel 5) Rekristallisation von Octacosan-1-ol.....	104
5.1 Mono- und Multilagenwachstum von Octacosan-1-ol auf HOPG.....	104
5.1.1 STM-Kontrast auf Graphit.....	104
5.1.2 Grundlagen zur Monolagen-Adsorption von Alkanen auf Graphit.....	105
5.1.3 Grundlagen zur Monolagen-Adsorption von Alkoholen auf Graphit.....	109
5.1.4 Monolagen-Adsorption von Octacosan-1-ol auf HOPG: STM-Messungen.....	112
5.1.5 Multilagen-Adsorption von Octacosan-1-ol auf HOPG: AFM-Messungen.....	120
5.1.5.1 Das Schmelzverhalten von Octacosan-1-ol auf HOPG.....	120
5.1.5.2 Diskussion der Ergebnisse.....	124
5.2 Lichtmikroskopische Charakterisierung dünner Filme von Octacosan-1-ol auf HOPG.....	127
5.2.1 Octacosan-1-ol aus Chloroform auf HOPG.....	130
5.2.2 Octacosan-1-ol aus Ethanol auf HOPG.....	132
5.2.3 Octacosan-1-ol aus Phenylheptan auf HOPG.....	135
5.2.4 Octacosan-1-ol aus Chloroform auf Siliziumoxid.....	137
5.2.5 Octacosan-1-ol aus Ethanol auf Siliziumoxid.....	139
5.2.6 Octacosan-1-ol aus Phenylheptan auf Siliziumoxid.....	140
5.2.7 Octacosan-1-ol aus Chloroform auf Glimmer.....	141
5.2.8 Octacosan-1-ol aus Ethanol auf Glimmer.....	142
5.2.9 Octacosan-1-ol aus Phenylheptan auf Glimmer.....	143
5.2.10 Zusammenfassung der lichtmikroskopischen Daten.....	144
5.3 REM-Untersuchungen der beschichteten HOPG-Oberflächen.....	146
5.3.1 Octacosan-1-ol aus Chloroform auf HOPG.....	147
5.3.2 Octacosan-1-ol aus Ethanol auf HOPG.....	149
5.3.3 Octacosan-1-ol aus Chloroform auf Siliziumoxid.....	151
5.3.4 Octacosan-1-ol aus Chloroform auf Glimmer.....	153
5.3.5 Octacosan-1-ol aus Ethanol auf Glimmer.....	154
5.3.6 Zusammenfassung der REM-Ergebnisse.....	156
5.4 AFM-Untersuchungen der beschichteten Oberflächen.....	160
5.4.1 Octacosan-1-ol auf HOPG.....	161
5.4.1.1 Octacosan-1-ol aus Chloroform auf HOPG.....	161
5.4.1.2 Octacosan-1-ol aus Ethanol auf HOPG.....	173
5.4.1.3 Octacosan-1-ol aus Phenylheptan auf HOPG.....	178
5.4.1.4 Zusammenfassung der AFM-Messungen auf HOPG.....	182
5.4.2 Octacosan-1-ol auf Siliziumoxid.....	188
5.4.2.1 Octacosan-1-ol aus Chloroform auf Siliziumoxidoberflächen.....	188
5.4.2.2 Octacosan-1-ol aus Ethanol auf Siliziumoxidoberflächen.....	196
5.4.2.3 Octacosan-1-ol aus Phenylheptan auf Siliziumoxidoberflächen.....	198
5.4.2.4 Zusammenfassung der AFM-Messungen auf Siliziumoxidoberflächen.....	203
5.4.3 Octacosan-1-ol auf Mica.....	206
5.4.3.1 Octacosan-1-ol aus Chloroform auf Mica.....	206

5.4.3.2 Octacosan-1-ol aus Ethanol auf Mica.....	214
5.4.3.3 Octacosan-1-ol aus Phenylheptan auf Mica.....	217
5.4.3.4 Zusammenfassung der AFM-Messungen auf Mica.....	221
5.5 Zusammenfassung der Ergebnisse für die Selbstorganisation von Octacosan-1-ol Molekülen nach Applikation aus Lösung.....	222
Kapitel 6) „Physical Vapour Deposition“ (PVD) von Octacosan-1-ol auf Graphit und Mica..	228
6.1 PVD von Octacosan-1-ol auf HOPG.....	230
6.2 PVD von Octacosan-1-ol auf Mica	233
6.3 Zusammenfassung der PVD-Ergebnisse.....	235
Kapitel 7) Kotransport von Octacosan-1-ol und Wasser in der Dampfphase und Adsorption auf HOPG.....	236
Kapitel 8) Rekristallisation von Octacosan-1-ol auf artifiziellen Polymeren.....	241
8.1 Beschreibung der verwendeten Polymere.....	242
8.1.1 Isotaktisches Polypropylen (iPP).....	242
8.1.1.1 α -Modifikation	242
8.1.1.2 β -Modifikation.....	243
8.1.1.3 γ -Modifikation.....	244
8.1.1.4 Smektische Phase.....	244
8.1.2 Polyamid 6 (PA 6, Nylon, Perlon).....	244
8.1.2.1 α -Phase.....	246
8.1.2.2 β -Phase.....	246
8.1.2.3 γ -Phase.....	246
8.1.3 Polycarbonat (PC).....	247
8.1.3.1 Physikalische und chemische Charakterisierung.....	248
8.1.4 Polymere bzw. Polymerfolien allgemein: Kristallinität und Verstrecken.....	249
8.1.4.1 Das Zwei-Phasenmodell teilkristalliner Polymere.....	250
8.1.4.2 Lamellen.....	251
8.1.4.3 Sphärolithe.....	252
8.1.4.4 Shishkebab-Struktur.....	252
8.1.4.5 Fibrillen.....	253
8.1.5 Herstellerangaben zu den verwendeten Polymerfolien.....	255
8.1.6 Oberflächencharakterisierung der ausgewählten Polymerfolien.....	256
8.2 Probenpräparation im Wasserdampf.....	264
8.2.1 Octacosan-1-ol auf der Polycarbonatfolie.....	265
8.2.2 Octacosan-1-ol auf der Polyamid 6-Folie.....	267
8.2.3 Octacosan-1-ol auf der iPP-Folie.....	270
8.3 Probenpräparation durch direktes Verdampfen von Octacosan-1-ol.....	282
8.3.1 Polycarbonat und Polyamid 6.....	282
8.3.2 Polypropylen.....	282
8.4 Zusammenfassung der Ergebnisse zur Beschichtung von artifiziellen Polymerfolien mit Octacosan-1-ol.....	286

Kapitel 9) Zusammenfassung.....	288
Anhang: Übersicht der bearbeiteten Systeme.....	292
A.1. Octacosan.....	294
A.2. n-Octacosansäure.....	297
A.3. Triacontan-12-ol.....	302
A.4. Palmiton.....	311
Literaturverzeichnis.....	313

Häufig verwendete Abkürzungen:

OC	:Octacosan-1-ol
AFM/SFM	:Atomic Force Microscope/Scanning Force Microscope
DI	:Deionisiert
DTA	:Differentielle Thermoanalyse
EtOH	:Ethanol
FTIR	:Fourier Transform Infrarot Spektroskopie
HOPG	:hoch orientierter, pyrolytischer Graphit
iPP	:isotaktisches Polypropylen
LM	:Lichtmikroskop(ie)
LSM	:Lösungsmittel
NMR	:Kernmagnetische Resonanz
PA6	:Polyamid 6
PC	:Polycarbonat (Bis-Phenol A)
PH	:Phenylheptan
PVD	: Physical Vapor Deposition
REM/SEM	:Raster Elektronen Mikroskop/Scanning Electron Microscope
RT	:Normal Bedingungen
Sdp.	:Siedepunkt
SiOx	:oxidierte Siliziumoberfläche (100) gemischter Oxidationszustände
SNOM	:Scanning Near Field Optical Microscope
SPM	:Scanning Probe Microscopy
STM	:Scanning Tunneling Microscope
UHV	:Ultrahochvakuum
XRD	:Röntgendiffraktometrie

Kapitel 1) *Einleitung*

In einer visionären Rede vor der "American Physical Society" fragte sich der amerikanische Physiker Richard Feynman im Jahr 1959, ob es nicht möglich wäre, die gesamte "Encyclopedia Britannica" auf den Kopf einer Stecknadel zu schreiben. Und nach ein paar Berechnungen stellte Feynman sogar die These auf, dass theoretisch die gesamte Weltliteratur in einem dreidimensionalen Stück Materie gespeichert werden könne, das gerade so groß ist wie ein Staubkorn. Seine Überlegungen fasste er in einem Satz zusammen: "There is plenty of room at the bottom." Der Nobelpreisträger Feynman wurde mit dieser Rede zum ersten Visionär der Nanotechnologie [MÜN00]. Dabei zielte seine Aussage eher auf Speichermedien als auf Nanostrukturen im Bereich biologischer Oberflächen. Für technisch relevante Anregungen aus dem Blickwinkel der Biologie steht der Begriff „Bionik“. Die Bionik durchsucht das Reservoir an Konstruktionen, Verfahrensweisen und Evolutionsprinzipien der belebten Welt im Hinblick auf Anregungen für eigenständig-technisches Gestalten. Bionik ist also eine grenzüberschreitende Disziplin, die Ergebnisse der biologischen Grundlagenforschung einer technischen Anwendung zuführt. Sie sichert und überträgt zwar die Vorbilder der Natur, kopiert sie aber nicht. „Die Natur zu kopieren wäre unwissenschaftlich. Sie zu ignorieren wäre nicht nur unklug, sondern geradezu unverzeihlich [NAC02]“. Bionik kann aber nicht betrieben werden ohne vorangehende Untersuchungen der natürlichen Gegebenheiten, d.h. Grundlagenforschung durch z.B. das „bottom up“-Prinzip vom Nanoskaligen bis ins Makroskopische hinein, um ein grundlegendes Verständnis für die Entstehung biologischer Vorbilder aufzubauen. An diesem Punkt treffen sich Nanotechnologie und Bionik und bringen ihr „know how“ zusammen. Auf Basis der Synthese beider Technologien kooperiert der Fachbereich Botanik, vertreten durch das Nees¹-Institut der Universität Bonn, mit dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn im DFG-Projekt „Biomimetische Oberflächen“. Ziel ist es, durch Wissensaustausch eine Basis zum Verständnis der „Selbstorganisationsprozesse“ wachsartiger Moleküle auf der pflanzlichen Kutikula² zu entwickeln. Die interdisziplinäre Zusammenarbeit unter Anwendung etablierter Methoden und Konzepte der Oberflächenphysik auf konkrete biologische Fragestellungen ist das Ziel dieses Projektes. Dabei definiert das Wissen über das Wachstum von Strukturen auf molekularer Ebene, wie eine Übertragung von analogen Strukturen biologischer Oberflächen auf technische Produkte zu realisieren ist. Wie bei allen grenzüberschreitenden Disziplinen ist auch hier ein Grundverständnis für die Eigenarten und Vorgehensweisen des jeweils anderen Fachbereichs gefordert.

Viele Pflanzen-Spezies tragen Wachskristalle auf der Oberfläche der Kutikula. Diese epikutikularen Wachse erfüllen eine Vielzahl von ökologischen und physiologischen Funktionen, wie Unbenetzbarkeit und Selbstreinigung oder wehren den Angriff pathogener Mikroorganismen ab. Die Benetzbarkeit von festen Oberflächen ist physikalisch gut untersucht und hängt von den relativen Oberflächenspannungen an den Grenzflächen ab. Der Zusammenhang zwischen den drei Oberflächenspannungen Wasser/Luft, Wasser/Festkörper und Festkörper/Luft und dem Kontaktwinkel zwischen Wassertropfen und der Oberfläche formuliert die Young-Gleichung ($\gamma_{FL} - \gamma_{WF} = \gamma_{WL} \cos\theta$). Ein Kontaktwinkel von 0° bedeutet vollständige Benetzung, einer von 180° vollständige Nichtbenetzung. Die Benetzbarkeit von Pflanzenkutikeln liegt dazwischen und kann im extremen Fall des „heiligen Lotus“ („*Nelum-*

1 Nees von Esenbeck: Gründungsdirektor der Bonner Botanik im Jahre 1818.

2 Lat.: Häutchen. In der Botanik bezeichnet man sie als die äußere Barriere pflanzlicher Oberflächen.

bo nucifera)³ Werte von 160° annehmen. Diese Oberflächen werden als superhydrophob bezeichnet. Wie stark ein Wassertropfen die Oberfläche benetzt, hängt vom Verhältnis der für die Oberflächenvergrößerung aufzuwendenden und der durch die Adsorption gewonnenen Energie ab. Im Gleichgewicht ist die Gesamtenergie am geringsten. Oberflächen mit nur wenigen oder gar keinen polaren Gruppen zeigen nur eine sehr geringe Oberflächenspannung. Dies gilt auch für epikutikulare Wachse, in denen die meisten der Kohlenwasserstoffketten mit sauerstoffhaltigen Gruppen funktionalisiert sind. Auf derartigen „Niedrigenergie-Oberflächen“ kann Wasser nur sehr wenig Energie gewinnen, die zur Kompensation seiner möglichen Oberflächenvergrößerung nötig wäre. Infolgedessen zerfließt der Wassertropfen nicht, sondern nimmt annähernd Kugelform an. Dagegen sind Partikel, die Blattoberflächen kontaminieren, fast immer leichter benetzbar als die hydrophoben Wachskomponenten.

Dieses Verhalten bietet interessante Anwendungsmöglichkeiten.

Auf superhydrophoben Oberflächen spreiten Wassertropfen nicht, sondern perlen ab. Dabei können sie Schmutzpartikel relativ leicht von der Oberfläche ablösen und mitnehmen (Selbstreinigung). Ein schon genanntes Beispiel sind die Blätter der Lotus-Pflanze, nach der die dort vorliegenden Mechanismen auch im technischen Bereich benannt sind (**Lotus-Effekt**[®]). Das Gleiche gilt exemplarisch für die Entwicklung selbstheilender Lacke, die Kratzer oder Beschädigungen der Korrosionsschutzschicht selbstständig beseitigen. Dabei könnten selbstorganisierende Nanostrukturen eine Rolle spielen, die Defekte des Systems gezielt durch Reorganisation beheben. Ein großes Interesse gilt auch nanostrukturierten Oberflächen in der Polymerindustrie und im speziellen für die Folien- und Membranherstellung. Um die Barriereigenschaften von Verpackungsmaterialien sicherzustellen, werden Laminate erzeugt, in denen jede einzelne Polymerschicht eine charakteristische Barriereeigenschaft besitzt. Dies kann eine Wassersperre, Fettsperre oder eine Sperrschicht gegen ultraviolettes Licht (UV) sein. Funktionalisierte Alkane können, als Schutzschicht aufgebracht, einerseits das Eindringen von Wasser verhindern, sind aber durchlässig für Wasserdampf und dienen, falls Chromophore³ vorhanden sind, als UV Sperre. Neben diesen praktischen Einsatzmöglichkeiten im Alltag findet die Selbstorganisation von organischen Molekülen auch in neuen Technologien eine Anwendung. Hier werden auf organischen Molekülen basierende neue Halbleitermaterialien in flexiblen Displays als Lichtemitter (OLED⁴) eingesetzt und von Transistoren (OFET⁵) innerhalb der Displays geschaltet. Dies ermöglicht die Herstellung transparenter Displays, wie sie teilweise schon in einfacher Form in Handys, MP3-Playern und Car-Hifi-Systemen eingesetzt werden.

Auf dem Gebiet der chemischen Analyse sowie der Strukturaufklärung von Wachsen und Lipiden auf Blattoberflächen wurden in den vergangenen Jahren erhebliche Fortschritte erzielt. Insbesondere was die Charakterisierung der verschiedenen natürlichen Wachsstrukturen auf biologischen Oberflächen anbetrifft, konnte ein hohes Maß an Systematik erreicht werden. Allerdings war der überwiegende Teil der Untersuchungen auf die Mikrometerskala fokussiert, wobei die Rasterelektronenmikroskopie die tragende Analysemethode war und immer noch ist. Informationen über Strukturen bzw. Prozesse im Submikrometerbereich bis hinunter auf die Nanometerskala waren bislang aufgrund der Beschränkung der Rasterelek-

3 Griech.: Farbträger. Hier handelt es sich um den Teil eines Farbstoffes, in dem Elektronen angeregt werden können. Je nach Energiegehalt der Anregung kann z.B. UV-Licht absorbiert werden.

4 OLED: Organic Light Emitting Diode, in Analogie zur LED: Light Emitting Diode.

5 OFET: Organic Field Effect Transistor, in Analogie zum MOSFET: Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor.

tronenmikroskopie bezüglich der lateralen Auflösung nicht zugänglich. Erst der Einsatz hochauflösender *Rastersondenmethoden*, wie der *Rasterkraftmikroskopie*, erlaubt eine Charakterisierung von biologischen Oberflächen bis hinunter auf die molekulare Ebene.

Im Mittelpunkt des Interesses steht bei allen Untersuchungen eine Korrelation zwischen der molekularen Struktur ultradünner Wachsfilme auf der einen Seite und der Genese von Nano- bzw. Mikromorphologien auf der anderen Seite. Dazu wird hier in dieser Arbeit exemplarisch das Wachstumsverhalten von amphiphilen epikutikularen Wachsen des Weizens *Triticum aestivum*, c.v. 'Naturastar' L., auf unterschiedlich hydrophilen Modelloberflächen mit dem Wachstumsverhalten der Hauptkomponente der natürlichen Mischung, Octacosan-1-ol ($C_{28}H_{56}O$), verglichen. Das Wachstum dieser Wachsfilme wird an fest/gasförmig- sowie an fest/flüssig-Grenzflächen untersucht, wobei unterschiedliche Wachstumsmodi (2D- oder 3D-Wachstum) in Abhängigkeit veränderlicher Systemparameter (Konzentration bzw. Konzentrationsgradienten, molekulare und mesoskopische Struktur des Substrats, Temperatur) beobachtet werden. Struktur und Eigenschaften der Substratoberfläche beeinflussen in großem Maße die Selbstorganisation der Moleküle auf der Oberfläche. Aggregate mit geringem Volumen und vergleichsweise großer Oberfläche können nicht losgelöst von der unmittelbaren chemischen Umgebung betrachtet werden. Die Charakterisierung nanoskopisch strukturierter Aggregate mit stark gekrümmter Oberfläche unter Raumbedingungen ist auf vergleichsweise stabile Aggregate bzw. Oberflächenkristalle beschränkt. Erfolgt das Studium der Selbstorganisation auf unterschiedlichen bzw. chemisch komplementären Oberflächen, kann in günstigen Fällen auf die dem Aggregat zugrunde liegenden intermolekularen Kräfte bzw. Bindungsenergien geschlossen werden. Für die Untersuchungen von dünnen Filmen aus amphiphilen Molekülen an Luft werden einige Substrate bevorzugt eingesetzt. Dies begründet sich einmal auf deren Handhabung, sprich deren Resistenz gegen Kontamination, deren Präparation unter Atmosphärenbedingungen und deren Oberflächenenergien. Hierfür bieten sich an: Graphit, Mica (Muskovit-Glimmer), oxidierte und H-terminierte Siliziumeinkristalle mit (111)- und (100)- Orientierung der Oberflächenatome. Ein weiterer positiver Aspekt sind deren minimal korrigierte Oberfläche nach der Präparation. Graphit und Mica werden mit Hilfe von einfachen Klebefolien präpariert. Der Schichtaufbau dieser beiden Substrate erlaubt das leichte Spalten der Kristalle entlang einer exponierten Fläche parallel zur Oberfläche. An der Oberfläche oxidierte Siliziumwafer können einfach durch Behandlung mit deionisiertem (DI) Wasser/Ethanol/Chloroform im Ultraschallbad gereinigt werden. Bei H-terminierten Siliziumwafern ist die Vorbehandlung entscheidend, die Regeneration der Oberfläche vor Versuchsbeginn ist aber durch wenige Handgriffe realisierbar.

In einer zweiten Phase werden Adsorptionsvorgänge auf verschiedenen synthetischen Polymermembranen untersucht. Die verwendeten Polymerfolien sind Nylon (Polyamid6), isotaktisches Polypropylen (iPP) und Polycarbonat (2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol A)). Diese Untersuchungen geben einen ersten Einblick in das Selbstorganisationsverhalten von langkettigen, funktionalisierten Alkanen auf Oberflächen, die der Struktur der pflanzlichen Kutikula ähnlich sind.

1.1 *Epikutikulare Wachse*

Die Gesamtheit der Pflanzenwelt besitzt eine sehr große Oberfläche, mit der sie das Sonnenlicht absorbiert und den lebenswichtigen Gasaustausch betreibt. Sie folgt damit dem allgemeinen Prinzip der Oberflächenvergrößerung, dem auch die Lungen und Kiemen der Wirbeltiere unterliegen. Alle diese pflanzlichen Oberflächen sind gegen die atmosphärische Umwelt durch die Kutikula abgegrenzt und sind sehr häufig mit Wachsschichten, den epikutikularen Wachsen, bedeckt.

In der Bundesrepublik Deutschland, mit einer Fläche von 357.092,90 km²⁶ haben die landwirtschaftlichen Kulturen eine Blattoberfläche von etwa 1.500.000 km². Die Gesamtheit der Blattoberflächen der Wälder in Deutschland beträgt etwa 1.300.000 km². In Landökosystemen bilden Blattoberflächen demnach die flächenmäßig bedeutendste Grenzschicht zwischen der atmosphärischen Umwelt und der Biosphäre dar. Pflanzenbestände, wie z. B. Wälder oder Getreidefelder, tragen so viele Ebenen von Blattschichten übereinander, so dass auch die untersten noch genügend Licht erhalten. Nimmt man die Grundflächen als Maß, so können z.B. in mitteleuropäischen Buchenwäldern 12 mal größere Blattoberflächen gefunden werden. Entsprechende Wert für Wiesen liegen bei etwa 8 m² Blattoberfläche pro m² bedeckter Grundfläche (aus [RIE01]).

1.2 *Die Kutikula*

Die Grenzfläche, die das Pflanzeninnere von der Umgebung abschirmt, besteht bei Laub- und Blütenblättern aus einer lebenden Zellschicht, der Epidermis, mit einer ihr aufgelagerten, dünnen Membrane. Diese Membrane nennt man Kutikula. Sie wird nur durch die kleinen Poren der Spaltöffnungen durchbrochen. Mit enzymatischen Methoden ist es möglich bei vielen Pflanzenarten die Kutikula zu isolieren und man erhält eine Membrane, die abhängig von der Pflanzenart und dem jeweiligen Organ zwischen 1/1000 mm und einem 1/10 mm dick ist. In ihrem grundlegenden Aufbau besteht die Kutikula aus einer Kutinmatrix, imprägniert mit wachsartigen Substanzen, die dieser Schicht Barriereigenschaften verleihen. Kutin, ein für die Pflanze charakteristischer Stoff, besteht aus langkettigen Fettsäuren, die über Hydroxylgruppen vernetzt sind. Kutin ähnelt damit den technischen Polyestern. Mit der Kutinmatrix sind Lipide assoziiert, die auch kutikulare Wachse genannt werden. Sie sind entweder in das Kutin eingebettet oder an seiner äußeren Oberfläche als dünner Film aufgelagert [MTJ70], [JEF96], [KOL80], [KOL01], [BAG03]. Der Begriff Wachs lässt sich von dem angelsächsischen Wort „weax“ ableiten und beschreibt ursprünglich ein Material, das aus Bienenstöcken gewonnen wurde und bestimmte physikalische Eigenschaften erfüllt. Im chemischen Sinn handelt es sich bei den Bestandteilen der Wachse um verschiedene Substanzklassen wie Kohlenwasserstoffe, Ester, Ketone, Aldehyde oder Alkohole, wobei alle Moleküle durch lange aliphatische Ketten gekennzeichnet sind [HAM95]. Zusätzlich gibt es in nicht wenigen Fällen Strukturen auf der Kutikula, die als Plättchen, Röhren, Bänder oder Stapel in Erscheinung treten. Eine morphologische Klassifizierung von epikutikularen Wachsen, basierend auf REM-Studien, wurde von Barthlott et al. 1998 [BAR98] publiziert und korreliert die beobachteten Oberflächenmorphologien mit den jewei-

⁶ Quelle: http://www.statistik-portal.de/Statistik-Portal/de_jb01_jahrtab1.asp

ligen Pflanzenarten. So unterschiedlich diese Strukturen auch sind, so finden sich doch Gemeinsamkeiten, die eine Zuordnung zu unterschiedlichen Pflanzenarten erlauben. Bei pflanzlichen Wachsen sind die meisten der Kohlenwasserstoffketten mit sauerstoffhaltigen Gruppen funktionalisiert und entstammen der Biosynthese gewöhnlicher Fettsäuren. Daraus ergeben sich u. a. langkettige Fettsäuren, Aldehyde, Ketone und Alkohole. Besonders charakteristisch für Wachse biologischen Ursprungs sind die Ester, die durch Verknüpfung langkettiger Alkohole und Fettsäuren entstehen. Ein einziges Molekül dieser Verbindungsklasse kann aus bis zu 68 Kohlenstoffatomen bestehen. (aus [RIE01])

Die Kutikula ist eine Struktur, die eine Vielzahl essentieller Aufgaben in der Biologie der Pflanze übernimmt [KER96]. Dazu gehören:

- Transpiration
- Kontrolle von Verlust und Aufnahme polarer, gelöster Stoffe
- Selbstreinigung
- Dämpfung von schädlicher UV-Strahlung

1.3 *Zusammensetzung kutikularer Wachse*

Die wichtigste funktionelle Komponente der pflanzlichen Kutikula sind Wachse [RIE95]. Das Wissen um ihre Zusammensetzung ist eine Voraussetzung zum Verständnis der physikalischen Grenzflächen-Eigenschaften und so der Schutzfunktion und des Selbstreinigungseffektes der Kutikula [RIE96]. In den letzten Jahren wurde die chemische Zusammensetzung der kutikularen Wachse von mehr als 80 Pflanzenarten (Laubbäume und Koniferen, tropische Pflanzen, Sukkulente, Nutzpflanzen, Unkräuter) qualitativ und quantitativ bestimmt [BAR96], [JET96].

„Kutikulare Wachse bestehen aus einer Vielzahl von Einzelkomponenten, in denen einzelne Verbindungsklassen bzw. Einzelverbindungen dominieren können. Die aliphatischen Wachsbestandteile besitzen lange, meist unverzweigte Kohlenwasserstoffgerüste mit Kettenlängen zwischen C16 und C36 (im Fall der Alkylester von C34 bis über C60) und tragen eine bis zwei funktionelle Gruppen. Die zyklischen Wachsbestandteile sind im wesentlichen pentazyklische Triterpenoide. Diese werden in den meisten der untersuchten Wachse gefunden und stellen in einigen Fällen sogar die häufigste Verbindungsklasse dar“⁷.

1.3.1 *Epikutikulare Wachskristalle*

„Epikutikulare Wachse bilden auf der freien Kutikula zunächst einen amorphen Film, auf den epikutikulare Wachsstrukturen aufbauen.“ Diese Hypothese von Jeffree et al. aus den Jahren 1975, 1976 [JEF75], [JEF76] spiegelt den damaligen Stand der Technik wider. Mikroskopische Untersuchung der pflanzlichen Kutikula gehen bis in die zweite Hälfte des 19. Jahrhunderts zurück. Damals gelang es Anton de Bary [DBY71] mit Hilfe eines Lichtmikroskops erste Eindrücke von der Gestalt der Wachsstrukturen auf pflanzlichen Oberflächen zu erlangen. Aber erst mit dem REM erschloss sich die wirkliche Formenvielfalt epiku-

⁷ Aus „<http://www.biozentrum.uni-wuerzburg.de/fileadmin/bericht/1997/botanik2/deuber.htm>“

tikularer Wachsstrukturen. Dennoch ist es schwierig, mit einfachen Lichtmikroskopen oder auch mit REM dünne Filme unter 3D Wachs-Strukturen genau abzubilden und entsprechend zu charakterisieren. Mit optischen Methoden ohne Höheninformationen ist es nicht möglich, in irgendeiner Form Informationen über die molekulare Anordnung der Wachse zu erhalten. Erst als ausgefeilte Präparationsmethoden die Möglichkeit boten, die 3D Strukturen von der darunter liegenden Wachsschicht zu entfernen, konnte eben diese Schicht genauer untersucht werden. Erste Tieftemperatur-SEM Bilder der Oberfläche eines Blattes der Flaum-Eiche (*Quercus pubescens*), von der die 3D-Wachstrukturen mittels Cryo-Adhäsiven (Pentan bei 77 K) abgehoben wurden, zeigte die Gruppe von Jeffree et al. [JEF96]. Diese Bilder verdeutlichen, dass direkt auf der Kutikula eine ca. 200 nm-300 nm dicke Wachsschicht aufliegt. In den folgenden Jahren wurde die Cryo-Methode zum Abheben der oberflächlichen Wachsschichten verfeinert, und es konnten weitere Beweise für Wachsfilme auf Kutikeln anderer Pflanzenarten gefunden werden [ENS00], [JET00], [JET01]. Durch das Abheben der epikutikularen Wachse von der Kutikula war es möglich, die molekularen Bestandteile der Wachse mittels Gaschromatographie zu bestimmen. Es zeigte sich, dass die Zusammensetzung der intra- und epikutikularen Wachse nicht identisch ist. So unterscheidet sich die Wachszusammensetzung der intra- bzw. epikutikularen Bestandteile von Blättern der Lorbeerkirsche (*Prunus laurocerasus*) im Vorhandensein von unterschiedlichen Molekülspezies in den jeweiligen Wachsen. Dies ist um so erstaunlicher, da die epikutikularen Wachsbestandteile durch die Kutikula hindurchdiffundieren müssen, um auf die Oberfläche der Kutikula gelangen zu können. Der Mechanismus der Segregation ist bislang noch nicht verstanden.

„Kutikulare Wachse durchlaufen eine Reihe temperaturabhängiger Änderungen ihres Phasenzustandes, die die Transporteigenschaften beeinflussen. So nimmt mit steigender Temperatur das Verhältnis von flüssig- zu fest-amorpher Volumenfraktion zu und, es verändert sich die Anordnung der Moleküle in einer kristallinen Phase von einer orthorhombischen zu einer hexagonalen Struktur“⁸. Das Phasenverhalten und die Kristallinität von kutikularen Wachsen wird unter Einsatz der Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (FTIR), der Kern-Magnetischen-Resonanz-Spektroskopie (NMR), der Röntgendiffraktometrie (XRD) und der differentiellen Thermoanalyse (DTA) quantitativ studiert. Entsprechend einer allgemeinen Auffassung, sträubt sich der Physiker, biologische pflanzliche Systeme mit klassischen physikalischen Mitteln zu beobachten, zu analysieren und zu erklären. Daher fällt es auch schwer, der äußeren Grenzfläche einer Pflanze einen kristallinen Charakter zuzuordnen, solange diese nicht entsprechend physikalisch untersucht wurde, zumal sie noch polydispers ist. De Bary [DBY71] war einer der Ersten, der den Ausdruck „Kristalloid“ für pflanzliche Wachse benutzte. Dies konnte aber erst mehr als einhundert Jahre später durch Beugungsexperimente bewiesen werden [MEU00], [REY94]. Untersuchungen von nativen und rekristallisierten Wachskristallen durch Ensikat et al. 2006 an 35 unterschiedlichen Pflanzenarten mittels Beugungsexperimenten zeigten die Abhängigkeit der Einteilung in Symmetrieklassen von den Wachsbestandteilen. Die zugrunde liegenden Wachse konnten in drei von sechs existierenden Symmetrieklassen eingeteilt werden, wobei die orthorhombische Klasse für die Mehrheit der Wachs-Morphologien gültig ist [ENS06].

Fazit: Der Bereich der intrakutikularen Wachse ist als amorph zu bezeichnen, der der epikutikularen Wachse als kristallin.

8 Aus „<http://www.biozentrum.uni-wuerzburg.de/fileadmin/bericht/1997/botanik2/deuber.htm>“

„Im Rahmen der Wachsanalyse einiger Pflanzenarten konnten bislang viele hundert Verbindungen identifiziert werden. In vielen Systemen wurden die Lipidmischungen von einer oder wenigen Einzelkomponenten beherrscht. In vielen Fällen ist die Hauptverbindung maßgeblich an der Bildung der jeweils charakteristischen epikutikularen Wachskristalle beteiligt. Damit konnte ausnahmslos die Hypothese bestätigt werden, dass auf diversen Pflanzenoberflächen Kristalle spontan in verschiedenen Formen entstehen, wenn besondere Wachsbestandteile in ausreichender Konzentration angereichert vorliegen“⁹. Einige sehr beeindruckende Beispiele sind in Abb. 1.1 dargestellt.

Die gezeigten Strukturen tragen alle charakteristische Namen, die einer biologischen Nomenklatur entsprechen. Einige Beispiele sind Filme auf der Kutikula, Schuppen (im Folgenden als „Plates oder Plättchen [kleine Schuppen]/Platelets [große Schuppen]“ bezeichnet), quergestreifte oder längsgestreifte Röhrchen.

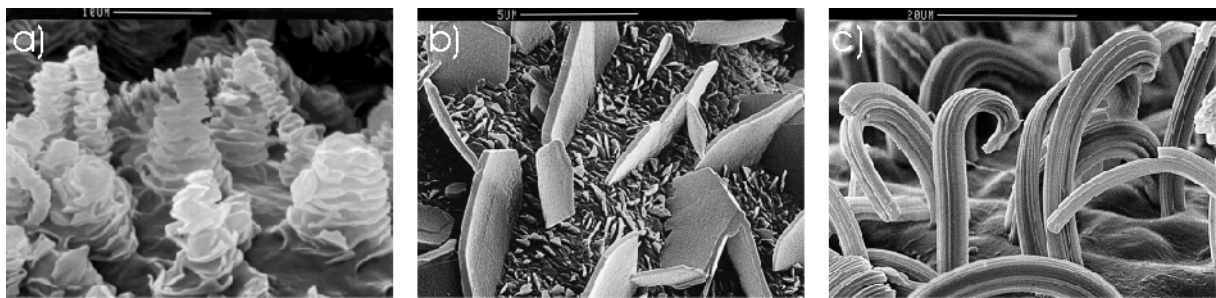


Abb. 1.1:

- a) *Williamodendron quadrilocellatum* (Lauraceae): quergestreifte Röhrchen.
- b) *Benthamia alyxifolia* (Loranthaceae): Synopsis von Plates und Platelets.
- c) *Phenacospermum guianense* (Strelitziaceae): längsgestreifte Röhrchen.

Mit freundlicher Genehmigung von Prof. W. Barthlott, NEES-Institut für Biodiversität der Universität Bonn.

1.4 Aufbau der vorliegenden Arbeit

Um ein Verständnis für die Entstehung kristalliner Strukturen aus wachsartigen Komponenten auf biologischen Oberflächen zu bekommen, wird eine Auswahl bestimmter Moleküle auf unterschiedlichen Modelloberflächen aus Lösung aufgebracht und die daraus entstehenden Strukturen mittels LM, REM, STM und AFM charakterisiert. Hierbei ist die Bildung von 2D/3D-Strukturen der Wachse besonders abhängig von der Beschaffenheit der Substratoberflächen (Polarität, Grenzflächenenergie) und den verwendeten Lösungsmitteln (Polarität, Protizität). Natürlich sind die hier untersuchten Systeme zunächst nicht mit den strukturbildenden Prozessen auf einer biologischen Oberfläche vergleichbar, jedoch kann durch die gewonnenen Erkenntnisse ein Erklärungsansatz formuliert werden, der einen Wissenstransfer zur Klärung der biologischen Fragestellung zulässt. In dieser Arbeit wird versucht, dem „bottom up“-Prinzip folgend, von der Adsorption einzelner Moleküle auf den Substraten über das Sub- und Monolagenwachstum bis hin zum mikroskopisch großen Volumenkristall die Wachstumsmechanismen aufzuklären und in einem Transferschritt erste Gesetzmäßigkeiten zum Wachstum kristalliner Strukturen auf Blattoberflächen zu definieren. Zum allgemeinen Verständnis werden zunächst die notwendigen Untersu-

9 Aus „http://www.biozentrum.uni-wuerzburg.de/fileadmin/bericht/bot2/report_de.html“

chungsmethoden zur Strukturcharakterisierung der präparierten Filme vorgestellt. Es folgt eine Übersicht über die physikalisch-chemischen Eigenschaften von wachsartigen Substanzklassen (Paraffine) und den verwendeten Substraten.

Kapitel 2) *Methodische und theoretische Grundlagen*

2.1 *Theorie der Rasterelektronenmikroskopie (REM)*

Das Grundprinzip der Rasterelektronenmikroskopie oder Sekundärelektronenmikroskopie (REM, engl. *scanning electron microscopy*, SEM), wurde 1935 von Max Knoll entwickelt und 1938 von Manfred von Ardenne durch einen Prototyp realisiert. Da er sich aber nur für zweidimensionale Durchstrahlungsexperimente eignete, schief das Interesse an dieser Methode ein. Bereits zu diesem Zeitpunkt konnten mit einem anderen elektronenmikroskopischen Verfahren, der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) nach Knoll und Ruska [KNO32] ebenfalls zweidimensionale Durchstrahlungsexperimente mit wesentlich besserem Auflösungsvermögen durchgeführt werden. Um 1950 wurde die Idee des REM mit der fortschreitenden Entwicklung der Röhrentechnik wieder aktuell. In Folge dessen gelang auch die Darstellung dreidimensionaler Strukturen durch C.W. Oatley, V.E. Coslett und A.D.G. Stewart. Sie entwickelten das Verfahren zur Serienreife (aus [OHN73]). Seit 1965 wird dieses Verfahren standardmäßig in der Wissenschaft angewandt.

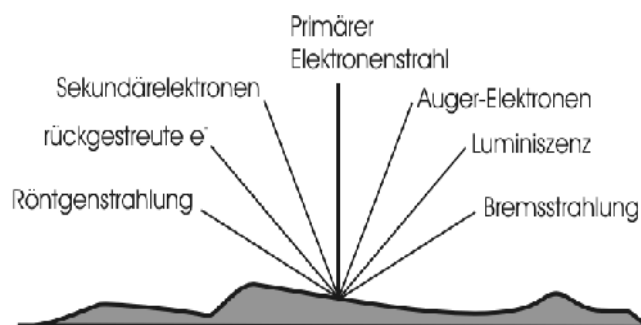


Abb. 2.1: Strahlungs- und Signalformen im REM.

Der Aufbau eines REM ist dem eines Lichtmikroskops ähnlich. An Stelle einer Lichtquelle wird eine Elektronenquelle ähnlich einer Braun'schen Röhre verwendet, die eine Evakuierung des Volumens im Bereich des Elektronenstrahls und dem Probenraum notwendig macht. Zur Fokussierung und zur Ablenkung des Elektronenstrahls ("Abrastern der Probe") dienen elektromagnetische Spulen. Unabhängig davon, ob die zur Bestrahlung verwendeten Primärelektronen oder die in der Probe erzeugten Sekundärelektronen zur Bilderzeugung verwendet werden (Abb.2.1), kann man das Abbild der Probe nicht direkt mit dem Auge wahrnehmen. Hier ist zusätzlich ein Detektor erforderlich, der im einfachsten Fall ein Leuchtschirm oder ein fotografischer Film sein kann. Die Steuerung der Spulenparameter und der Beschleunigungsspannung erfolgt über eine Konsole oder einen Rechner. Da der Elektronenstrahl die Oberfläche der positionierbaren Probe abrastert, kann die tatsächliche räumliche Struktur auch rauer Oberflächen im Bereich des Scans auf einem zweidimensionalen Bild wiedergegeben werden. Um Aufladungseffekte der Probe zu verhindern, werden nicht elektrisch leitfähige Proben vor der Messung mit Gold bedampft und mit stromleiten-

den Klebern auf Gerätemasse kontaktiert¹⁰. Hierdurch aber können Strukturmerkmale mit Dimensionen im Nanometerbereich verdeckt werden.

Das Arbeitsprinzip des REM eignet sich aufgrund unterschiedlicher Wechselwirkung zwischen Elektronen und Probe auch zur chemischen Charakterisierung der Oberfläche. Hierbei werden durch den Elektronenstrahl in den oberflächennahen Atomen Elektronen tief liegender elektronischer Zustände angehoben. Es entsteht ein angeregter Zustand der bei Relaxation Röntgenquanten mit charakteristischem Energiegehalt emittiert (Energiedispersive Röntgenspektroskopie, EDX). Gleichzeitig können auch die sog. „Auger-Elektronen“ erfasst werden, deren Energiegehalt ebenfalls für jedes Element charakteristisch ist. Dieser „Auger-Elektronen-Effekt“ wird in der gleichnamigen Spektroskopieform (AES) zur Elementklassifizierung genutzt (siehe Abb.2.1).

2.2 *SPM (Scanning-Probe-Microscopy): STM (Scanning-Tunneling-Microscopy) und AFM (Atomic-Force-Microscopy)*

„Atome und Moleküle sehen zu können ist eine der wichtigsten Bestrebungen gegen Ende des letzten Jahrtausends. Erstmals gelang E.W. Müller 1950 [MÜL50] der Durchbruch durch die Entwicklung des Feldionenmikroskops (FIM), welches Atome auf scharfen Spitzen sichtbar machen konnte. Das Scannen einer extrem scharfen Spitze im Nahfeldbereich, also in sehr geringem Abstand zur Probe, wurde als Konzept der Rasternahfeldmikroskopie bereits 1928 von Synge [SYN28] und 1956 von O’Keefe [OKE56] vorgeschlagen. Dadurch war es möglich, das Auflösungsvermögen nach Abbe [ABB73] zu unterschreiten. Jedoch war eine praktische Umsetzung dieses Konzepts zu jener Zeit aufgrund mangelnder technischer Voraussetzungen nicht möglich. Eine Maschine, die bereits sehr viel Ähnlichkeit mit dem späteren STM hatte, war der Topografiner, der von Young et al. 1972 entwickelt wurde [YOU72]¹¹. Young et al. führten in ihrer Publikation von 1972 bereits aus, dass die Auflösung des Systems deutlich verbessert werden könnte, wenn man den Abstand zwischen Spitze und Probe verkleinert und den Tunnelstrom zur Abstandssteuerung nutzt. Realisiert werden konnte das erste Rastertunnelmikroskop (STM) durch Binnig und Rohrer im Jahre 1981 [BIN82]. Das Auflösungsvermögen bis hinunter in den atomaren Bereich und die Möglichkeit orts aufgelöster spektroskopischer Untersuchungen sorgte dafür, dass das erste wirkliche Rastersondenmikroskop ein breites Interesse in vielen Bereichen der Wissenschaft fand und somit für den Beginn der Ära der Rastersondenmikroskope stand. Da Binnig’s Entwicklung wesentliche Impulse für die Realisierung weiterer Rastersondentechniken, wie die AFM, geliefert hat, werden diese Techniken zusammengefasst als STM Abkömmlinge oder STM verwandte Techniken, kurz Rastersondentechniken (engl. „SPM“) bezeichnet. Die allgemein übliche Nomenklatur für Rastersondentechniken ersetzt den Buchstaben „P“ in der englischen Abkürzung SPM durch eine entsprechende Abkürzung für die Art des Messsignals. Als Beispiele können für das Signal Tunnelstrom das STM und für Kräfte als Signal SFM. Daher wird manchmal auch SXM als zusammenfassende Abkürzung verwendet. Die Abkürzung SPM ist jedoch weiter verbreitet, weil sie deskriptiver ist („P“ für Sonde [*probe*]“).

¹⁰ Der einfachste Kleber dieser Art ist ein Silberleitkleber.

¹¹ In diesem Instrument wurde eine sehr spitze Metallsonde mit Hilfe piezoelektrischer Stallelemente über die Probenoberfläche gerastert. Der Abstand zwischen Spitze und Probe konnte über das Feldemissionssignal gesteuert werden. Dadurch beschränkte sich die Auflösung auf etwa 400 nm.

Heutzutage versteht man unter SPM das Scannen einer spitzen Sonde (z.B. einkristalline Spitze [AFM/STM] oder einer optischen Faser [SNOM-„*Scanning Near Field Optical Microscope*“]) über die Probe mit Hilfe von Piezo-Stellelementen, wobei entweder die Probe oder die Sonde bewegt werden kann. Während des Scannens wird ein bestimmtes Signal in Bezug auf die laterale und vertikale Position für jeden Bildpunkt aufgezeichnet. Das Messsignal, Strom, Kraft oder Emission eines elektromagnetischen Signals, enthält somit eine lokale Information aus einem kleinen Bereich unter der Sonde. Die SPM wird daher häufig als „lokale Sondentechnik“ bezeichnet (engl. „*local probe techniques*“).

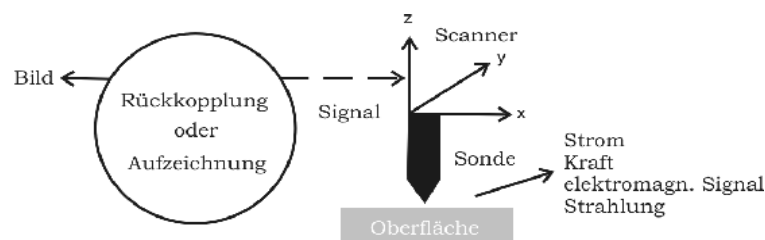


Abb. 2.2: Allgemeines Schema der Signalentstehung bei der SPM [FRI03].

Für die meisten heutigen Anwendungen ist der wichtigste Aspekt dieses Konzepts die Nutzung des lokalen Signals zur vertikalen und lateralen Abstandsbestimmung. Durch die grafische Darstellung dieser Daten es möglich, z.B. topographische Information zur Oberflächenbeschaffenheit in atomarer Auflösung im Realraum zu erhalten. Das gilt natürlich nur, wenn lokale elektronische Effekte bekannt oder vernachlässigbar sind. Diese allgemeine Aussage ist jedoch gerechtfertigt, wenn man Oberflächentopographien mit Korrugationen weit über dem atomaren Niveau (z.B. einige Nanometer oder mehr) betrachtet. Für die atomare Betrachtung ist die Interpretation der Daten im Allgemeinen deutlich komplizierter und eine Unterscheidung zwischen elektronischer Struktur und Topographie erfordert sowohl gezielte Experimente als auch Vergleiche von experimentellen Ergebnissen mit theoretischen Rechnungen.

Man kann zwischen zwei Betriebsarten unterscheiden. Im „*constant height*“-Modus wird die vertikale Position der Sondenspitze im Raum konstant gehalten, wodurch sich ihr Abstand zur Probenoberfläche entsprechend der Position auf der Probe stetig ändert und dementsprechend eine Änderung im Messsignal beobachtet wird. Bei diesem Modus kann auf kleinen Flächen mit hohen Scangeschwindigkeiten gearbeitet werden, um bei atomar aufgelösten Bildern Artefakte z.B. durch thermische oder mechanische Drift zu minimieren. Dabei ist das Risiko eines unbeabsichtigten Kontakts der Sonde mit der Probenoberfläche relativ groß, was zur Zerstörung der Sonde oder der Probenoberfläche führen kann.

Im Falle des „*constant current*“-Modus wird das Sondensignal durch dynamische Anpassung des vertikalen Abstandes zwischen Sonde und Probenoberfläche durch Anlegen einer entsprechenden Spannung an das z-Piezo-Stellelement konstant gehalten (z.B. „*constant current*“ STM (Abb. 2.3) oder „*constant force*“ AFM). Die Spannungsänderungen geben die relative Oberflächentopographie der Probe wieder. In diesem Modus können auch größere Flächen (über $100\ \mu\text{m}^2$) von rauen Proben minimal invasiv untersucht werden. Allerdings muss man wegen langer Ansprechzeiten der Feedbackschleife (siehe Abb. 2.2) im allgemeinen mit kleinen Scangeschwindigkeiten arbeiten.

Es wurde bereits erwähnt, dass die Abbildung der Oberflächentopographie nicht die einzige Perspektive der Rastersondenmikroskopie ist. Es konnte gezeigt werden, dass durch Positio-

nierung der Sonde mit Sub-Ångström-Genauigkeit lokale spektroskopische Information sogar von einzelnen Atomen zugänglich gemacht werden können. Dies steht nicht unbedingt in Einklang mit dem oben vorgestellten Konzepten der Rastersondenmikroskopie. Trotzdem können aber entsprechende spektroskopische Techniken der Rastersondenmikroskopie zugeordnet werden, da dieselben Instrumente genutzt werden.

Die SPM muss nicht nur im Ultrahochvakuum (UHV) durchgeführt werden, sondern kann auch unter Umgebungsbedingungen unter Atmosphäre arbeiten. Viele grundlegende Studien von Oberflächenprozessen werden unter definierten (Ultrahoch-) Vakuumbedingungen durchgeführt, aber dennoch sind Untersuchungen in Flüssigkeiten oder an Luft für die analytische Chemie von großem Interesse. Viele organische bis hin zu biologischen Proben können ohne großen Aufwand in ihrer natürlichen Umgebung untersucht werden, ebenso viele unreaktive Metalle oder Halbleiter. In-situ-Untersuchungen von Oberflächenprozessen an fest/flüssig-Grenzflächen können mithilfe elektrochemischer Zellen auch unter kontrolliertem elektrochemischem Potenzial verfolgt werden. Diese Vorgehensweise wird in der Literatur als elektrochemische STM (ECSTM) oder AFM (ECAFM) bezeichnet. Bei EC STM/AFM-Experimenten müssen jedoch besondere Maßnahmen getroffen werden, wie z.B. die Beschichtung der STM-Spitze mit einer isolierenden Polymerschicht, um Faraday-Ströme zwischen Spitze und Elektrolytlösung zu minimieren. Zur Vermeidung oxidativer Prozesse an oxidationsempfindlichen Oberflächen muss das Experiment unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt werden. Die ECSTM wird erfolgreich eingesetzt, um dynamische Prozesse wie die Katalyse an Elektrodenoberflächen bis hin zur atomaren Auflösung zu untersuchen (siehe z.B. [SOM86], [MGN91], [BOL93], [KRU97], [ITA98], [WIL98]).

Ein wichtiges Kriterium zum Verständnis und der Interpretationsfähigkeit der erhaltenen Messdaten ist der Einfluss der Messspitze. Bei der STM müssen sowohl elektronische als auch geometrische Effekte berücksichtigt werden, wobei die elektronischen Effekte eine wesentliche Rolle bei der Interpretation atomar aufgelöster Strukturen spielen. Im Allgemeinen wird die chemischen Natur des Apexatoms an der Spitze vernachlässigt und nur in erster Näherung geht man davon aus, dass die Oberflächenzustände der Probe und die Tunnelströme nicht von der elektronischen Struktur der Spitze beeinflusst werden. Vertiefend wird die Theorie des Tunneleffekts in dem folgenden Kapitel besprochen. Für weitere Informationen zum Thema „Interpretation von STM-Bildern“, sei auf [BOL93], [LOR08] hingewiesen.

Das gemeinsame Funktionsprinzip von Rasterkraftmikroskopen ist die Messung von Kräften zwischen Spitze und Probenoberfläche, auch an nichtleitenden Probenoberflächen. Solche Kräfte können gemessen werden, indem die Sonde an einem Federhebel (Cantilever) angebracht wird, dessen Auslenkung mit Hilfe eines Laserstrahls und einer Photodiode detektiert werden kann. Die Kraft ist proportional zur Auslenkung und hängt von der Federkonstante des Hebels ab (Hook'sches Gesetz). Dieses Detektionsprinzip kann als quasi-statischer Betriebsmodus (auch als DC-Modus bezeichnet) betrachtet werden. Ein zweites Prinzip nutzt eine Anregung des Federhebels zu einer Schwingung bei der Resonanzfrequenz des Cantilevers (auch als dynamischer Modus oder AC-Modus bezeichnet). Beeinflussen Wechselwirkungskräfte oder Kraftgradienten zwischen Sonde und Probe die Schwingung, so wird diese gedämpft. Eine resultierende Änderung der Resonanzfrequenz oder der Schwingungsamplitude ist ein sehr empfindliches Maß für die auf die Sonde wirkenden Kräfte. Die AFM-Techniken können auch hinsichtlich der genutzten Kräfte (z.B. attraktiv, repulsiv, elektro-

statisch, magnetisch) näher klassifiziert werden. Bei der Benennung spezifischer AFM-Techniken wird der Ausdruck „Scanning“ üblicherweise nicht verwendet [z.B. „*Atomic Force Microscopy*“ (AFM) statt „*Scanning Atomic Force Microscopy*“]. Die Aufnahme verschiedener Rastergrößen und die Tatsache, dass Informationen im Realraum erhalten werden, gilt gleichermaßen für STM und AFM. Was den Informationsgehalt der AFM-Bilder betrifft, so ist ihre Interpretation als Oberflächentopographie sowohl auf atomarer Skala, Bruchteilen eines Nanometers, als auch bei größeren Dimensionen bis zu einigen hundert Mikrometern in guter Näherung gerechtfertigt. Das liegt daran, dass, anders als bei der STM, die interatomare abstoßende Kraft durch die gesamte Ladungsdichte bestimmt ist, die sphärisch um die Atomkerne verteilt ist. Daher kann in erster Näherung der Einfluss von elektronischen Inhomogenitäten auf die Bildstrukturen vernachlässigt werden, was die Interpretation erleichtert. Diese Tatsache macht die AFM zu einem leistungsfähigen metrologischen Werkzeug, weil die Bilder direkte Tiefeninformationen enthalten (z.B. zur Bestimmung der Oberflächenrauigkeit oder zur Messung von Breite, Höhe und Tiefe einzelner Strukturen). Das ist auch ein wichtiger Vorteil gegenüber der Sekundärelektronenmikroskopie, die in dieser Arbeit auch zum Einsatz kommt. Ein weiterer Vorteil der AFM gegenüber SEM ist es, dass die Proben nicht leitend beschichtet sind, wodurch Artefakte vermieden werden können. Wegen der direkten Tiefeninformation ist es auch möglich, durch numerische Integration der Bilddaten Volumina von abgeschiedenen Strukturen zu bestimmen, womit aus AFM-Bildern z.B. Größenverteilungen von Partikeln erhalten werden können (siehe z.B. Abb.5.91).

Da AFM-Messungen ebenfalls wie die STM-Messungen nicht zwingend im UHV, sondern auch in Flüssigkeiten durchgeführt werden können, ist diese Technik ein wertvolles Werkzeug zur In-situ-Untersuchung von Oberflächenprozessen wie Katalyse, Korrosion, Kristallwachstum oder Filmabscheidung. In-situ-Untersuchungen von Oberflächenprozessen bieten aber auch die Möglichkeit der chemischen Klassifizierung z.B. von Phasentrennung im Submikrometerbereich. Ein weiterer interessanter Aspekt der Messung und Probenpräparation unter Flüssigkeiten ist der Schutz empfindlicher Oberflächen durch inerte Medien. So können Atmosphäreinflüsse (z.B. O₂, Feuchtigkeit) durch In-situ-Präparation und -Messung vermieden werden.

Beim Einsatz eines AFM und bei der Interpretation der Messergebnisse kann man trotzdem Artefakte beobachten, die durch Schwingungen, Veränderungen von Oberflächenmerkmalen durch die Spitzengeometrie, Drift-Erscheinungen, Deformation oder Zerkratzen der Probenoberfläche durch eine zu hoch gewählte Auflagekraft der Spitze verursacht werden können. Hier sei erwähnt, dass Giessibl et al. [GIE00] zunächst als Artefakte behandelte, subatomare Strukturen auf einer Si(111)-(7 x 7)-Oberfläche entdeckt haben, die später durch Überlagerung der atomaren Oberflächentopographie der Probe mit zwei Atomorbitalen der Messspitze erklärt werden konnten. Ein schönes Beispiel für die Schwierigkeiten, die bei der Interpretation von AFM-Daten durchaus auftreten können.“ (aus [FRI03])

Deformation oder gar Zerstörung der Probe und die Vermeidung weiterer Artefakte muss vor allem bei den Untersuchungen der in dieser Doktorarbeit vorgestellten weichen Materialien berücksichtigt werden. (Vertiefendes zu Artefakten siehe Kapitel 2.6).

2.3 Theorie der Rastertunnelmikroskopie

Bei der STM wird als Sonde eine sehr dünne Metallspitze verwendet, die typischerweise in einem Abstand von weniger als 1 nm über die Probe gerastert wird. Üblicherweise wird zwischen Spitze und Probe eine Spannung von wenigen Millivolt angelegt und ein Tunnelstrom von einigen Nano- bis sogar Femtoampere gemessen. Wegen des exponentiellen Zusammenhangs zwischen Tunnelstrom und Abstand ist der Tunnelstrom ein äußerst empfindliches Maß für Abstandsänderungen. Eine Variation des Abstands um 0.1 nm verändert den Tunnelstrom bei Metallen etwa um eine Größenordnung. Das bedeutet, dass im Prinzip durch Konstanthalten des Tunnelstroms vertikale Abstandsänderungen im Bereich von 0.01 nm zuverlässig registriert werden können (Abb.2.3).

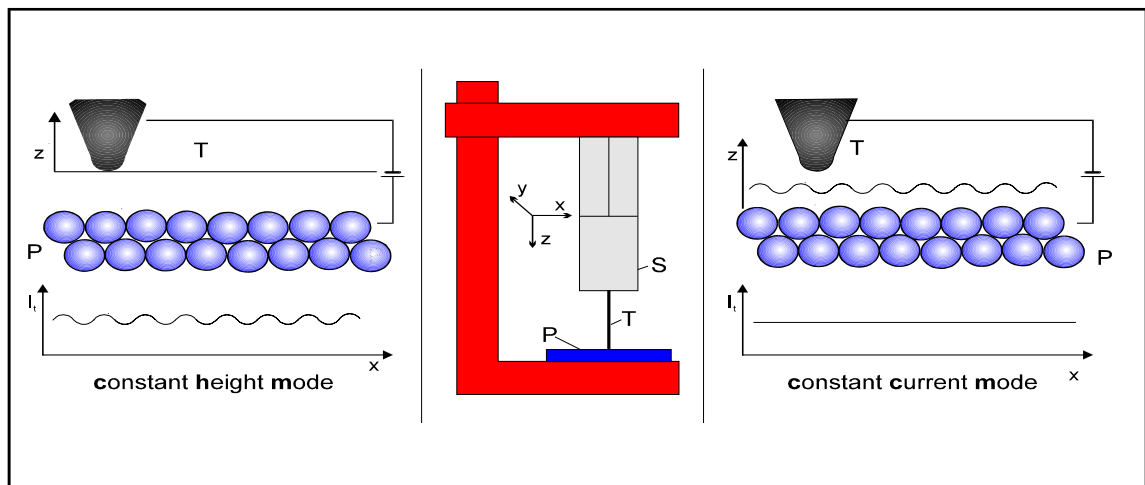


Abb. 2.3: Betriebsmodi des Rastertunnelmikroskops.

Allerdings wird der Tunnelstrom auch von der elektronischen Struktur der Oberfläche beeinflusst. Für Abbildungen, die bei einer bestimmten Tunnelspannung mit konstantem Strom aufgenommen werden, wird manchmal auch der Ausdruck Constant Current Topography (CCT) verwendet. Da Elektronen nur von besetzten Zuständen der Spitze in unbesetzte Zustände der Probe oder umgekehrt, je nach Polarität der Spannung, tunneln können, geben STM-Bilder bei kleinen Tunnelspannungen im Allgemeinen die lokale Zustandsdichte nahe dem Fermi-Niveau (LDOS-„local density of states“) wieder. Für weitere Informationen zu Theorie, Gerätetechnik und Anwendungen der STM wird ein Buch von D. Bonnell [BOL93] und die darin genannten Literaturstellen empfohlen.

Die wichtigsten analytischen Merkmale sind:

Bildflächen von über $1 \mu\text{m}^2$ bis in den atomaren Bereich können in einem Experiment abgedeckt werden. Daher kann man zunächst ein Übersichtsbild aufnehmen und anschließend bestimmte Strukturmerkmale mit höherer Auflösung untersuchen. Das ist ein wesentlicher Vorteil für viele topographische Untersuchungen, weil bei einem Transfer der Probe zwischen Instrumenten, die in verschiedenen Größenbereichen arbeiten, das Wiederauffinden einer Probenstelle schwierig oder sogar unmöglich ist. Da die Information im Realraum erhalten wird, können lokale Defekte (z.B. monoatomare Defekte, Stufen, Versetzungen) direkt untersucht werden. Das ist ein großer Vorteil gegenüber Beugungstechniken, die ausgedehnte periodische Strukturen erfordern und nur gemittelte Informationen liefern.

2.3.1 Der Tunneleffekt

Dass kleine Teilchen wie Elektronen eine hohe Energiebarriere, wie sie die isolierende Luftschicht (bzw. das Vakuum oder die Flüssigkeit) zwischen Spitze und Probe darstellt, überwinden können, ist nach der klassischen Physik nicht erklärbar. Erst De Broglies Entdeckung des Welle-Teilchen-Dualismus [BOL93] erlaubt die Beschreibung, dass ein Elektron mit begrenzter Wahrscheinlichkeit eine Barriere „durchtunneln“ kann, da ab einem Abstand von etwa 10 Å die Atomorbitale der beiden Leiterschichten überlappen können [WAR96].

Man unterscheidet zwischen elastischem und inelastischem Tunneln, wobei „elastisch“ bedeutet, dass das Elektron nach dem Tunnelvorgang dieselbe Energie besitzt wie zuvor. Während zur Beschreibung des Tunneleffektes zwischen Platten ein eindimensionales Modell der Potenzialbarriere zur quantitativen Beschreibung ausreicht, erweist sich für die STM-Spitze ein dreidimensionales Modell als notwendig, da die Spitze nicht eben, sondern sphärisch begrenzt ist und somit der Elektronenaustritt nicht nur in eine Richtung erfolgt.

Ebenfalls von Bedeutung ist die Form der Barriere. Im einfachsten Fall wird diese als rechteckig angenommen (Abb. 2.4). Die Modelle lassen sich zeitunabhängig oder zeitabhängig (störungstheoretisch) mit Hilfe der entsprechenden Schrödinger-Gleichung behandeln. Alle diese Möglichkeiten werden in [WIE94] sehr detailliert hergeleitet. Im einfachsten Fall erhält man für kleine Spannungen U_T folgenden Tunnelstrom I_t zwischen zwei parallelen, unendlich *ausgedehnten Elektroden* im Abstand d im Vakuum [SIM63]¹²:

$$I_t = \frac{e_0^2}{4\pi h} \frac{B\sqrt{\Phi}}{d} U_T e^{-B\sqrt{\Phi}d}$$

mit e_0 = Elementarladung, Φ = mittlere Austrittsarbeit und $B = 4\pi\sqrt{2m_e}/h$. h ist das Plancksche Wirkungsquantum, m_e die Ruhemasse des Elektrons. Die Elektronen im Metall werden hierbei als frei angenommen.

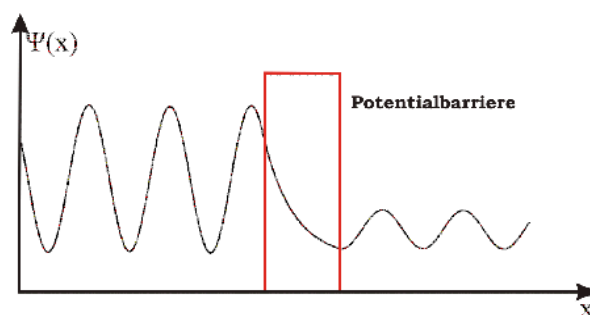


Abb. 2.4: Eindimensionaler Tunneleffekt.

In erster Näherung entspricht die Barrierehöhe dem Mittel der Austrittsarbeiten beider Elektroden. Entspricht der Betrag der Biasspannung U_T der Energiedifferenz der beiden Fermi-Niveaus, können nur Elektronen aus den Zuständen der negativ geladenen (Donor)-Elektrode (D) mit Energien kleiner E_{FD} in Zustände der positiven (Akzeptor)-Elektrode (A), die über E_{FA} liegen, tunneln. Energieniveaus über dem Fermi-Niveau der negativen Elektrode E_{FD} sind (bei $T=0$) nicht mit Elektronen besetzt, und in den Energieniveaus unterhalb des Fermi-

¹² Dies entspricht dem Modell des elastischen Tunnelns durch eine eindimensionale, rechteckige Potenzialbarriere in zeitunabhängiger Näherung.

Niveaus der positiven Elektrode E_{FA} gibt es keine unbesetzten Zustände, in die Elektronen tunneln könnten. (siehe Abb. 2.5)

Beim STM entsprechen die Elektroden zum einen dem Probenkristall, zum anderen der Tunnelspitze. Tersoff und Haman [TES85] entwickelten ein Modell zur Beschreibung des Tunnelstroms bei kleinen Biasspannungen mit Hilfe einer als einatomar angenommenen Tunnelspitze. Unter Annahme des s-Wellen-Modells und Vernachlässigung der elektronischen Eigenschaften der Spitze ergibt sich:

$$I \propto U_T e^{-k(R+z)} + \rho(E_F)$$

mit U_T = Biasspannung, k = inverse Abklinglänge, R = Krümmungsradius der Spitze, z = Abstand zwischen Spitze und Probe, ρ = lokale Elektronenzustandsdichte am Fermi-Niveau der Probe unter dem Mittelpunkt der Spitze.

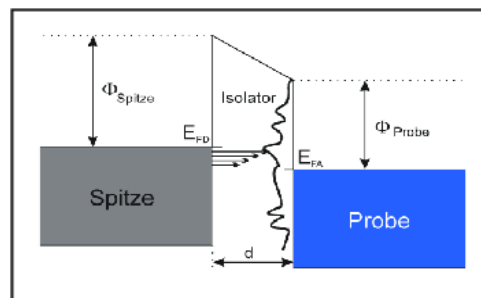


Abb. 2.5: Schematische Darstellung des Tunnelstromes (D =Donor, A =Akzeptor).

Bei konstantem Abstand besteht ein linearer Zusammenhang zwischen Tunnelstrom I und angelegter Biasspannung U_T sowie ein exponentieller Zusammenhang zwischen Tunnelstrom I und Abstand z zwischen Spitze und Probe¹³. Somit kann mit Hilfe der Biasspannung und des Tunnelstroms eine geeignete Elektronik die Spitzenposition vertikal über der Oberfläche leicht regeln.

Für den Tunnelstrom I resultiert:

- Befindet sich ein Atom am vorderen Ende der Spitze, so fällt die Stromdichte zu den dahinterliegenden Atomlagen so weit ab, dass im Falle kleiner Tunnelabstände diese nicht wesentlich zum Gesamtstrom beitragen.
- Wird der Abstand der Tunnelspitze zur Oberfläche um nur 0,1 nm vergrößert, so verringert sich der Strom um eine Größenordnung. Diese Abhängigkeit ist die Voraussetzung für eine präzise vertikale Steuerung der Spitze über einer Oberfläche.

Entscheidend für das Auflösungsvermögen L des Rastertunnelmikroskops ist die Spitzenform bzw. deren Krümmungsradius R . Nach Tersoff und Hamann ergibt sich :

$$L \propto \sqrt{R+z}$$

Je stumpfer die Spitze oder je größer ihr Abstand z von der Probe ist, um so weiter müssen zwei Punkte auf der Oberfläche entfernt sein, damit man sie mit dem Rastertunnelmikroskop noch unterscheiden kann. Außerdem kann auch eine Abhängigkeit der Abbildungseigenschaften der Tunnelspitze von der Spitzenqualität erkannt werden. Auf einer extrem

¹³ Dies gilt nur für kleine Spannungen im Millivolt-Bereich, die zur Topographiebestimmung verwendet werden.

glatten Oberfläche kann auch eine minderwertige Spitze gute Auflösungen liefern. Je größer dagegen die Rauigkeit der Probe ist, desto größer ist die Wahrscheinlichkeit von seitlichen Mehrfachtunnelkontakten.

2.3.2 *Beschaffenheit der Tunnelspitze*

Üblicherweise besteht eine STM-Spitze aus einem Stück blankem Draht, an das eine Spannung angelegt werden kann. Hierzu wählt man den Draht selbst nicht zu dünn (ca. 0,25-0,5 mm), da eine gedrungene Form die Stabilität des Aufbaus gewährleistet¹⁴ [BIN87]. Als Material hat sich vor allem Wolfram wegen seiner mechanischen Stabilität¹⁵ bewährt. Eine sehr scharfe Sonde erhält man durch elektrochemisches Ätzen¹⁶ des Drahtes. Hierbei macht man sich den Effekt zu Nutze, dass der Ätzworgang an der Phasengrenze Lauge (bzw. Säure)-Luft besonders rasch abläuft. Die klassische Spitzenpräparation geschieht durch Zerreißen eines Wolframdrahtes. Nach dem Abreißen zeigt sich zwar meist eine recht ausgefrante Spitze, aber gerade dadurch liegt fast immer ein Einzelatom zuvorderst, das dann, wegen der exponentiellen Abstandsabhängigkeit des Tunnelstroms, praktisch alleine für die Abbildung verantwortlich ist. Wolfram wird wegen seiner Sauerstoff-Empfindlichkeit aber vor allem im Hochvakuum verwendet. An Luft bevorzugt man Platin-Iridium-Legierungen, da diese nicht nur stabiler gegen Oxidationsprozesse sind, sondern ihre elektronischen Eigenschaften sind derart, dass z.B. HOPG-Oberflächen exakter abgebildet werden können als mit einer Wolframspitze. Spitzen zur korrekten Wiedergabe besonders steiler Strukturen erhält man durch gezieltes Aufbauen aus Wolframatomen, die z.B. mit Hilfe des Elektronenstrahls eines TEMs aufgedampft werden z.B. [AKA89].

Die so erhaltene Sonde kann im UHV und in allen elektrisch isolierenden, flüssigen Medien direkt betrieben werden. In Elektrolytlösungen ist es aufgrund der hohen Leitfähigkeit notwendig, den in die Flüssigkeit eintauchenden Teil des Drahtes bis auf eine winzige Aussparung an der Spitze gegen das Medium zu isolieren, da sonst der Faraday'sche Strom den Tunnelstrom überlagern würde¹⁷. Dies kann durch Eintauchen der Spitze in Lack (z.B. Nailpolish) geeigneter Viskosität¹⁸ oder durch einen Überzug aus Polymergemischen (Heißkleber [FRI07]) geschehen. Da diese Beschichtungen beim Trocknen bzw. Aushärten aufgrund des geringen Krümmungsradius der Spitze und der großen Oberflächenspannung des Isolationsmaterials diese nicht benetzt, bleibt die eigentliche Tunnelspitze frei von einer Isolationsschicht.

2.3.3 *Anforderungen an die Probe*

Da mit dem STM nur elektrisch leitende oder halbleitende Materialien untersucht werden können folgt, dass jede Form der Passivierung der Oberfläche (z.B. Oxidbildung) eine Verfälschung des Ergebnisses bewirkt. Bei der Probenvorbereitung ist also darauf zu achten, stets

14 Hohe Resonanzfrequenz für Biegeschwingungen.

15 Es ist auch stabil genug, dass sich die elektronischen Eigenschaften Spitze bei Kontakt mit der Probe nicht verändern.

16 Wolframspitzen können z.B. in 2 mol NaOH bei 8 V „peak to peak“ Rechteckspannung geätzt werden.

17 Für hinreichende Auflösung muss der Faraday'sche Strom mindestens einen Faktor zehn kleiner sein als der Tunnelstrom.

18 In der Laborpraxis wird auch häufig Apiezonwachs verwendet.

eine saubere Oberfläche zu schaffen, was beispielsweise durch Spalten von Kristallen erreicht werden kann¹⁹. Wird die Probe auf einen Metallträger aufgebracht, muss auch die elektrische Leitfähigkeit der Verbindung gewährleistet sein. Im Falle von aus Lösung adsorbierten organischen Molekülen, die keinerlei Leitfähigkeit besitzen, bedient man sich einer besonderen Technik. Da die Herstellung einer geschlossenen Monolage in Lösung ohne deutliche Triebkraft (nicht wie bei der EC STM über Potenzialkontrolle) nur über Konzentrationsprofile eingestellt wird, muss man Diffusionsprozesse bzw. -geschwindigkeiten berücksichtigen. Zur Erzeugung von Abbildungen organischer Stoffe tastet das STM nur die Lage(n) ab, die der Grenzfläche mit dem leitenden Substrat am nächsten kommen. Unter ständigem Nachsteuern der STM-Elektronik dringt die Tunnelspitze durch elektrisch isolierendes, organisches Material, bis sie einen Abstand vom Substrat erreicht, bei dem ein Tunnelstrom fließt, typischerweise 5-10 Å. Bei diesem Abstand werden die Tunnel- und Abstandsparameter optimiert und Bilder werden aufgezeichnet. Ein direkter Kontakt zwischen der Spitze und dem Substrat ist zu vermeiden, um beide nicht zu beschädigen. Die Nähe zwischen Spitze und Substrat während des Abtastens wird durch Untersuchungen bestätigt, die zeigen, dass sowohl Bilder von Substrat als auch von Adsorbat (fast) gleichzeitig aufgezeichnet werden können. Dies geschieht durch rasches Umschalten zwischen zwei Parametersätzen, die die Aufnahme jeweils optimieren. Unklar ist, ob dieses Verfahren die adsorbierte Schicht reversibel oder irreversibel desorbiert. Typische Werte für U_T und I während der Experimente liegen bei 0,8 - 1,2 V bzw. 0.05 - 1 nA zur Darstellung der organischen Adsorbate auf HOPG und 0.1 - 0.3 V bzw. 1 - 50 nA zur Abbildung des Substrats.

2.3.4 Das verwendete STM

Die in dieser Arbeit verwendete Apparatur (Abb. 2.6) wurde in der Arbeitsgruppe von Prof. Wandelt speziell für die Rastertunnelmikroskopie an fest/flüssig-Grenzflächen entwickelt [KRU97], [WIL99], kann aber natürlich auch ohne Elektrolyt betrieben werden. Die STM-Messungen wurden in einer Lösung von OC in Phenylheptan durchgeführt (0,1 mmol/l).

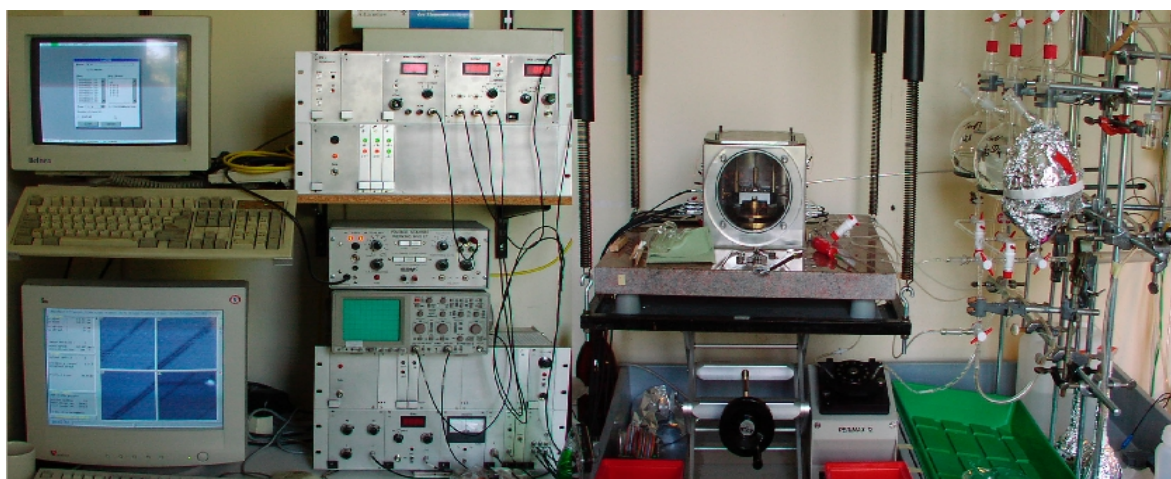


Abb. 2.6: Der STM-Messplatz.

In der STM-Basis befindet sich die von unten eingesetzte Flüssigkeitszelle. Sie kann durch

¹⁹ Dies geht besonders gut bei hoch orientiertem, pyrolytischem Graphit (HOPG) oder GeS, die zudem eine atomar glatte, reproduzierbare Struktur aufweisen und daher meist als Eichstandards für das STM und AFM verwendet werden.

eine Glaskapillare gefüllt werden, die über einen Teflon[®]-Schlauch mit den Vorratsbehältern verbunden ist. Des Weiteren ist auf der STM-Basis eine Absaugkapillare angebracht, über die mit einer Schlauchpumpe Lösung aus der Zelle abgesaugt werden kann.

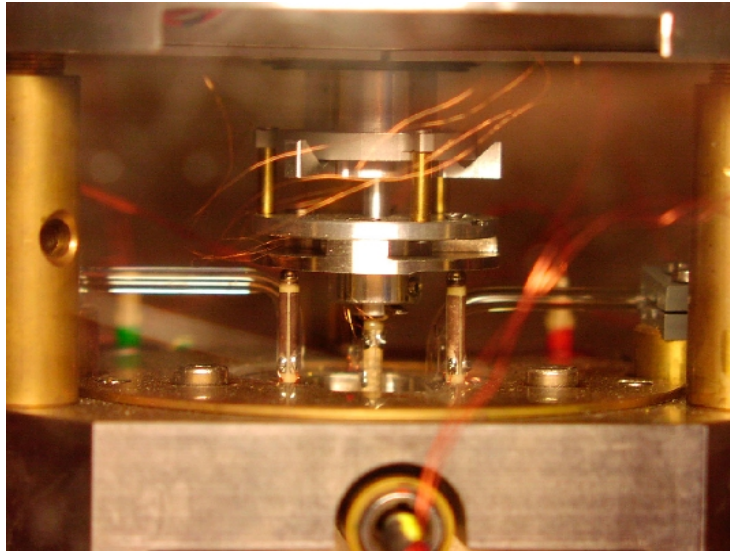


Abb. 2.7: Zusammengesetzte STM-Basis und Vorverstärker mit Scanner.

Außerdem befinden sich auf der STM-Basis drei auf einer Kreisbahn um die Zelle angebrachte Grobannäherungspiezos. Auf diese kann der Laufring des Scanners mittels einer Rändelschraube abgelassen werden (Abb. 2.7, 2.8).

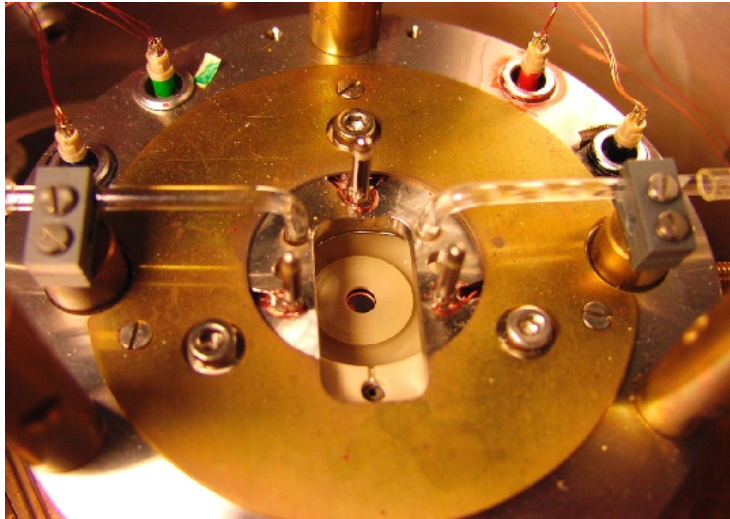


Abb. 2.8: STM-Basis mit eingebauter EC Zelle und Probe.

Die Grobannäherung erfolgt auf Basis eines Trägheits-Gleit-Mechanismus. Durch Anlegen einer Sägezahnspannung an die Piezoelemente bewegen sich periodisch die Piezobeinchen tangential zum Laufring. Dabei führen die an den oberen Enden der Piezobeinchen angebrachten Stahlkugeln auf der ansteigenden Flanke der Sägezahnspannung den Laufring mit sich und rutschen bei vertikal abfallender Spannung aufgrund der Massenträgheit des Laufrings über diesen. So nähert sich die Tunnelspitze am Kopf des Scanners bei einer Schrittweite der Piezoelemente von ca. 1 μm auf dem Laufring um ca. 20 nm an die Probenoberfläche an. Die Feinannäherung der Tunnelspitze an den Probenkristall erfolgt

durch eine vertikale Dehnung des Scannerpiezos. Dieser kann maximal um 220 nm ausgelenkt werden.

Abbildung 2.7 zeigt den STM-Kopf mit Vorverstärker und Scanner, montiert auf der STM-Basis. Die Zelle besteht aus dem Kunststoff Ketron® und ist in ein Edelstahlgehäuse eingebaut. Sie ist in der Lage 2,3 ml Lösung zu fassen und besitzt in der Mitte eine Aussparung, in die das Substrat eingesetzt, durch Stellschrauben von unten gegen diese Öffnung gepresst und durch einen Kalrez®-Dichtungsring abgedichtet wird.

2.4 Theorie der Rasterkraftmikroskopie

Bei der AFM kommt die Sonde, die auf einem weichen Federhebel montiert ist, während des Rasterns in Kontakt mit der Probenoberfläche.

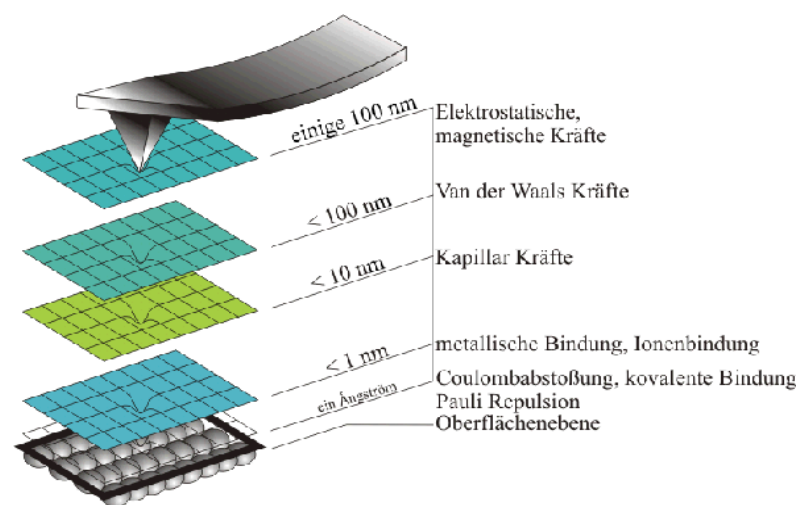


Abb. 2.9: Kräfte und Abstände im Kontaktbereich.

Im Kontaktbereich des Spitzenapex (im Idealfall ein einziges Atom) tritt stets Abstoßung aufgrund der Überlappung der Elektronenhüllen von Spitzen- und Probenatomen auf. Da diese interatomaren, abstoßenden Kräfte von sehr kurzer Reichweite und somit auf eine extrem kleine Fläche beschränkt sind, können sie zur Charakterisierung der Probenoberfläche mit atomarer Auflösung genutzt werden. Neben diesen Kräften mit kurzer Reichweite gibt es auch Kräfte mit längerer Reichweite (z.B. elektrische Kräfte, magnetische Kräfte, Van-der-Waals-Kräfte), die anziehend oder abstoßend sein können (Abb. 2.9). Diese Kräfte wirken über größere Distanzen und sind daher für eine Mikroskopie mit atomarer Auflösung nicht geeignet. Tatsächlich sind sie sogar unerwünscht, weil sie die Gesamtkraft auf den Federhebel erhöhen und damit zu einer möglichen Deformation oder sogar Zerstörung der Probe beitragen, besonders bei weichen und empfindlichen Materialien. Ein Beispiel für solch unerwünschte Kräfte, die immer auftreten, wenn Proben an Luft untersucht werden, sind Kapillarkräfte. Diese Kräfte wirken bei Benetzung der Spitzenoberfläche mit dem flüssigen Adsorbatfilm an der Probenoberfläche. Durch diese Kräfte wird die Spitze zur Probe hingezogen, wodurch die repulsiven interatomaren Kräfte im Kontaktbereich des Spitzenapex signifikant erhöht werden (typischerweise um den Faktor 100). Daher müssen Vorkehrungen getroffen werden (z.B. Messung in Flüssigkeit), um diese Kräfte zu reduzieren oder gar zu eliminieren.

Auch wenn es nicht Ziel dieses Kapitels ist, eine technische Übersicht über die AFM-Geräte-technik zu geben, sei hier doch eine der Möglichkeiten, Kräfte zu messen, beschrieben: das Lichthebelverfahren, das in kommerziellen SPM I von „Molecular Imaging® (MI)“ (jetzt Agilent®) in Abb. 2.10 weit verbreitet ist und eine Reihe analytischer Vorteile bietet. Des weiteren zeigt Abb. 2.10 eine schematische Darstellung dieses Verfahrens. Ein Laserstrahl wird auf die Rückseite des Federhebels fokussiert, und der reflektierte Laserstrahl wird im einfachsten Fall mit einer doppelsegmentigen Photodiode detektiert. Während des Rasterns wird der Federhebel abhängig von der Oberflächentopographie unterschiedlich stark ausge- lenkt. Dadurch ändert sich auch die Spiegelebene für den Laserstrahl und damit seine Posi- tion auf der Photodiode. Daher ist das Differenzsignal zwischen beiden Diodenhälften ein sehr empfindliches Maß für die Hebelauslenkung. Ein Vorteil dieses Systems besteht darin, dass auch problemlos in Flüssigkeiten gemessen werden kann, weil eine Beeinflussung der Auslenkungsmessung durch die Bedingungen in der Flüssigkeitszelle ausgeschlossen werden kann. Mit diesem Messsystem kann auch atomare Auflösung erzielt werden.

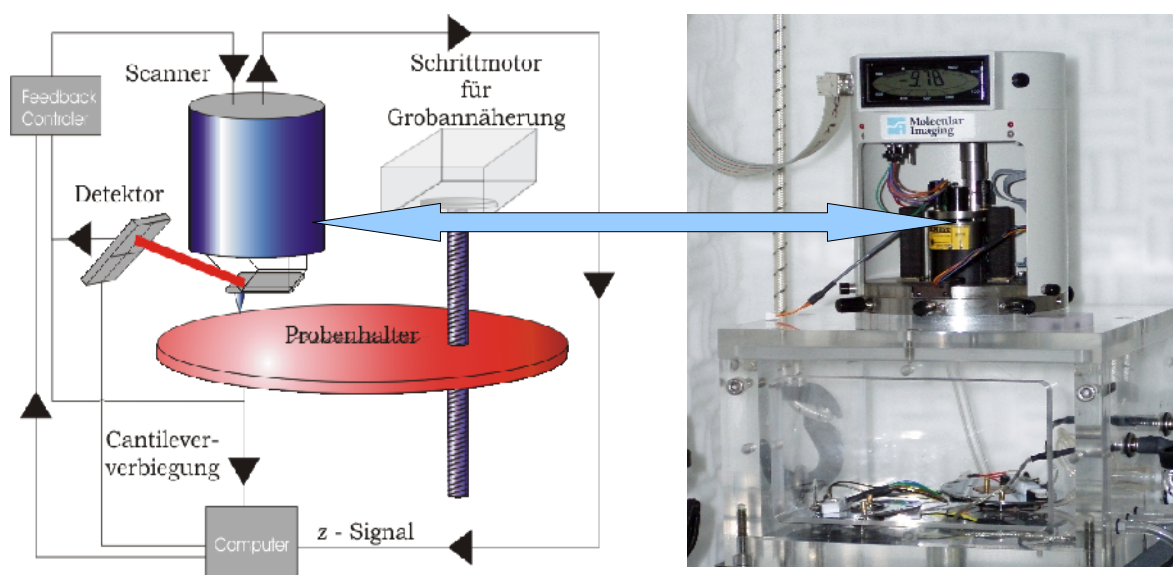


Abb. 2.10: Allgemeiner Aufbau eines Top-Down AFMs vom Typ MI Pico SPM I.

Heute werden kommerziell erhältliche, mikrostrukturierte Federhebel (einkristallines Siliziumnitrid oder Silizium) mit Federkonstanten von weniger als 0.1 N/m und Resonanzfrequenzen von über 300 kHz verwendet, die Messungen bei Kräften typischerweise im Bereich von <1 nN (unter Flüssigkeiten) bis 100 nN (an Luft) erlauben. Für zusätzliche Informationen, wie z.B. Lateralkraft-Messungen (siehe dort: Kapitel 2.4.9) wird in den meisten kommerziellen Geräten eine vierfachsegmentierte Photodiode eingesetzt, wie in Abb. 2.10 für das Pico-SPM® von Molecular Imaging gezeigt, das im Übrigen auch für alle AFM-Messungen dieser Arbeit verwendet wurde.

2.4.1 *Cantilever*

Die eigentliche Tastspitze des Rasterkraftmikroskops wird als "Cantilever"²⁰ bezeichnet und besteht entweder aus einer stäbchen- oder v-förmigen Spitzenträger der an einem Grundkörper befestigt ist. Vornehmlich wird Silizium (Si), Siliziumdioxid (SiO₂) oder Siliziumnitrid (Si₃N₄) als Trägermaterial verwendet. Die mit der Probe wechselwirkende Spitze besteht entweder aus dem Trägermaterial oder je nach experimenteller Vorgabe z.B. aus Diamant oder Carbon Nanotubes. Sie ist am Spitzenträger befestigt, epitaktisch Gewachsen, aufgesputtert oder einfach nur verklebt. Der Spitzenträger ist auf seiner Rückseite mit einer zusätzlichen Reflexionsschicht beschichtet, die meist aus inertem Gold besteht (aber auch Aluminium oder Silber finden Verwendung). Dies führt zu einer Steigerung der reflektierten Laserintensität, was selbst Messungen in flüssigen Medien erlaubt.

Ferromagnetische Beschichtungen (z.B. Cobalt) findet man bei Cantilevern, die im MAC[®]-Mode des Pico SPM von MI eingesetzt werden. Bei der Beschichtung mit Cobalt muss der Missfit der atomaren Gitter von Cobalt und z.B. Silizium beachtet werden, was unter Umständen zu Relaxationserscheinungen führt, die den Cantilever verbiegen können. Der "Ur-Cantilever" bestand aus einem rechtwinkligem Stück Goldfolie, an dessen Unterseite ein kleines Stück Diamant geklebt war [BIN86].

Nähert man die Spitze so weit an die Probenoberfläche an, dass attraktive und repulsive Wechselwirkungskräfte den Cantilever verbiegen kann die Auflagekraft oder Deformationskraft F_D aus dem Hooke'sche Gesetz abgeleitet werden:

$$F_D = k_D \cdot \delta_c$$

wobei k_D die Federkonstante des Cantilevers und δ_c die Auslenkung aus der Nullposition darstellen. Diese Kräfte sind attraktiver oder repulsiver Natur und wirken in der Summe auf den Cantilever. Zur Detektion dieser Kräfte muss die Federkonstante so klein sein, dass selbst geringfügige Änderungen detektiert werden können. Zudem verhindert eine zu steife Spitze die mechanische Zerstörungen der Probenoberfläche durch die AFM-Spitze. Dennoch sollte die Resonanzfrequenz ω_0 , des Cantilevers hoch genug sein, um die Einkopplung mechanischer oder akustischer Schwingungen zu vermeiden. Die Güte des Cantilevers wird durch seine Resonanzfrequenz bestimmt. Diese berechnet sich bei bekannter effektiver Masse m_{eff} aus der Federkonstanten :

$$\omega_0 = \left(\frac{k_D}{m_{\text{eff}}} \right)^{1/2}$$

Cantilever werden üblicherweise durch fotolithografischen Verfahren aus einkristallinen Si-Wafern gewonnen. An den Kanten eines Grundkörpers können ein oder mehrere Cantilever unterschiedlicher Federkonstante angebracht sein (siehe hierzu auch Abb. 2.11 und Abb. 2.12).

Idealerweise sollte die Spitze aus einem Einzelatom gebildet werden und einen kleinen Öffnungswinkel (<10°) aufweisen, da es bei stark korrigierten Oberflächen mit μm hohen

²⁰ In der angelsächsischen Literatur auch "lever" (Hebel) genannt.

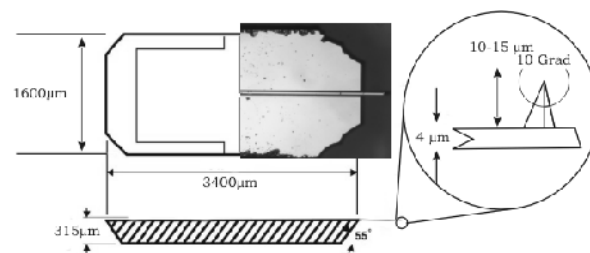


Abb. 2.11: Allgemeiner Aufbau eines MAC[®]-Mode Cantilver Typ I. $\omega_0 = 75 \text{ kHz}$.

Stufenkanten notwendig ist, dass die Seitenflächen der Spitze nicht die Probe berühren. Dies würde sich in Abbildungsfehlern äußern, ähnlich denen einer Doppelspitze beim STM. Hersteller geben normalerweise für ihre Cantilever einen nominalen Spitzenradius und den „Half Cone Angle“ an. Für Standardspitzen beträgt dieser etwa 5° bis 15° am äußeren Apex, der Spitzenradius liegt bei etwa 5 bis 50 nm.

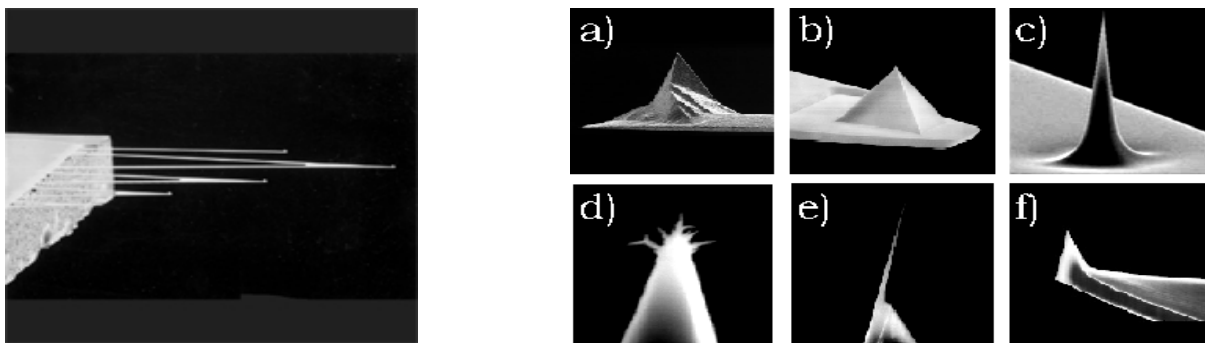


Abb. 2.12: Links: Cantileverarray auf einem Chip [Quelle: www.nanosensors.com]. Rechts: Zusammenstellung verschiedener Spitzegeometrien. [www.nanosensors.com, www.asylumresearch.com, www.atomicforce.de, nanoscience.com, www.nanoandmore.com].

a) Anisotrope Spitzenform, b) pyramidale Spitzenform, c) Isotrope Spitzenform, d) Carbon Nanotubes auf anisotroper Spitze, e) Whisker auf anisotroper Spitze, f) Spitze zur Tiltkompensation.

Dass auf Probenoberflächen atomare Auflösung erzielt werden kann ist auf die Ausbildung von Spitzen in atomare Dimensionen zurückzuführen, bei denen im Idealfall ein einzelnes Atom die Oberfläche berührt. In vielen Bereichen, die Höchstauflösung verlangen, werden so genannte „superscharfe“ Cantilever („Whisker“ Abb. 2.12) eingesetzt. Die Spitzegeometrien sind speziell für die unterschiedlichsten Einsatzzwecke und Materialeigenschaften entwickelt worden.

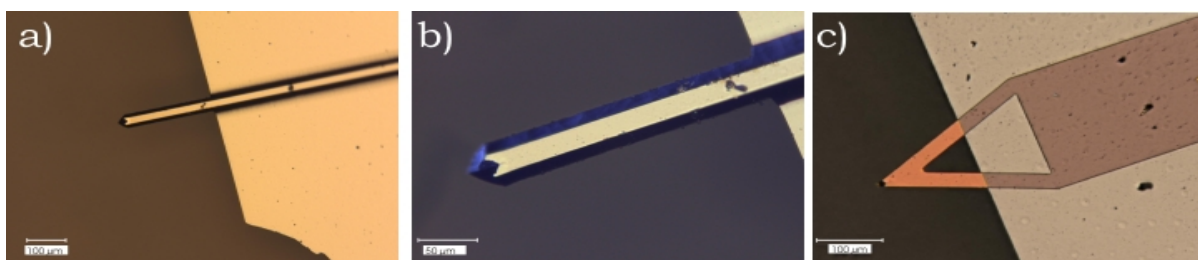


Abb. 2.13: Lichtmikroskopische Aufnahme eines MAC-Mode Cantilever in a) und b). Multipurpose Cantilever von DI c).

Die Untersuchung weicher Oberflächen bedarf einer sensitiven AFM-Methode, die das „Environmental AFM (Pico SPM)“ von Molecular Imaging im MAC[®] Mode bietet. Diese Methode

wurde für die Mehrzahl der Messungen in dieser Arbeit mit Hilfe spezieller Cantilever angewandt. Messungen im Kontakt-Modus wurden mit Multipurpose Cantilevern der Firma DI (Digital Instruments) durchgeführt. Beide Cantilevertypen sind in Abb. 2.13 dargestellt.

2.4.2 *Topographiedaten*

Wird die Probe unter dem Scanner oder der Scanner über die Probe bewegt, kann man an jedem Punkt der Aufnahme die Lage der Probenoberfläche aufzeichnen. Werden diese Positionen gegen die z-Auslenkung des Scanners aufgetragen, ergibt sich ein Höhenprofil: die Topographie der Probe. Bei aktivierter Rückkopplungsschleife erhält man die z-Position des Scanners aus dem Topographie- oder Scannersignal. Ist die Rückkopplungsschleife deaktiviert, ergibt sich die Messgröße aus der Normalkraft (Cantileversignal).

In der Praxis schaltet man die Rückkopplungselektronik weder ganz aus, noch lässt sie sich beliebig stark aktivieren (es kommt zum Überschwingen des Regelkreises). So macht es Sinn, beide Datensätze (Scannersignal und Cantileversignal) simultan aufzunehmen, um die gesamte Information der Cantilverauslenkung und der Spannung an der vertikalen Piezosteuerung des Scanners zu erhalten. Normalerweise wird so gearbeitet, dass das Scannersignal annähernd die korrekte Topographie wiedergibt. Daher wird das Cantileversignal auch als "Fehlersignal" (engl.: „error signal“) bezeichnet²¹. Es zeigt die Feinstruktur und die Lage der Strukturkanten der Probe²². Zur Topographiedarstellung unterscheidet man zwei prinzipiell verschiedene Messmodi. Den Kontakt-Modus und die dynamischen Modi, die sich in einen berührungslosen Modus („*non contact mode*“) und einen Modus mit kurzzeitiger Berührung („*intermittent contact mode*“ bzw. „*tapping-mode*“) unterteilen lassen. Die unterschiedlichen Modi lassen sich verschiedenen Bereichen im Wechselwirkungspotenzial zuordnen, die Abb. 2.14 veranschaulicht.

21 Man unterscheidet zwischen dem Cantileversignal, das im Kontakt-Modus die absolute Verbiegung des Federbalkens angibt, und dem Fehlersignal, das sich aus dem Cantileversignal abzüglich des eingestellten Kraftwertes (setpoint) ergibt.

22 Sehr feine Strukturen lassen sich manchmal nur im Fehlersignal darstellen.

2.4.3 Kontakt-Modus

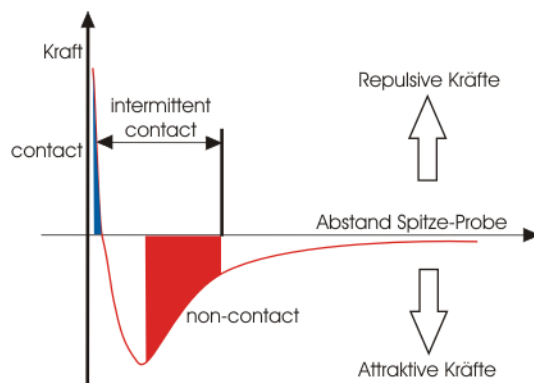


Abb. 2.14: Kraftbereiche der verschiedenen Messmodi [nach Howland93].

Im Bereich, in dem die Blattfeder repulsive Kräfte detektiert, befindet sich die Sonde in mechanischem Kontakt zur Probe. Hier werden die Aufnahmen im Kontakt-Modus gewonnen. Wie Abb. 2.14 zeigt, ändert sich die Abstoßungskraft mit dem Abstand sehr stark. Durch diese Abstandssensitivität ist die Auflösung in z-Richtung sehr gut (ca. 0,01 nm), in x-Richtung kann etwa 0,1 nm erreicht werden. Durch den mechanischen Kontakt ist dieser Modus relativ stabil, außerdem wird ein Feuchtigkeitsfilm, wie er unter Atmosphärenbedingungen existiert, von der Spitze durchstoßen. Nachteilig wirkt sich der mechanische Kontakt bei empfindlichen Proben aus, die durch die Belastung elastisch oder plastisch verformt werden können. Die Größenordnung der angewandten Kräfte beträgt ca. 10^{-10} N.

2.4.4 Dynamische Modi

Bei der Messung von langreichweitigen Kräften ohne Berührung der Probe (ca. 10-100 nm [WIE94]) dominieren die meist attraktiven Van-der-Waals-Kräfte. Diese sind jedoch viel geringer (ca. 10^{-12} N) als im Kontakt-Modus und eine Abstandsänderung bewirkt nur eine kleine Änderung der Kraft. Daher wäre die direkte Messung der Wechselwirkung sehr stör-anfällig. Außerdem müssen die Cantilever recht steif sein, um nicht unbeabsichtigt in Kontakt zur Probe gezogen zu werden. Deswegen regt man den Federbalken nahe seiner Resonanzfrequenz (typischerweise 60-300 kHz, in Flüssigkeiten 15-30 kHz) zum Schwingen an und gewinnt die Höheninformation aus der Änderung der Schwingungsamplitude (nm-Bereich) oder der Phasenverschiebung der Anregungsfrequenz. Man spricht von "dynamischen Modi" oder AC-Modi.

Die Schwingung des Cantilevers kann durch unterschiedliche Verfahren angeregt werden. Im akustisch angeregten Modus sitzt am Cantilever eine piezoelektronischer Aktuator (im einfachsten Fall der z-Piezo) (siehe Abb. 2.15 a). Bei Anlegen einer oszillierenden Spannung geeigneter Frequenz fängt der z-Piezo an, mit der Frequenz der Spannung zu schwingen und mit ihm der daran montierte Cantilever.

Andere Geräte, wie das in dieser Arbeit benutzte Pico SPM von Molecular Imaging, regen durch einen kleinen Elektromagneten, der unter einem ferromagnetisch beschichteten (Co-Beschichtung) Cantilever sitzt, die Schwingung an [LIN96], [siehe Abb. 2.15 b)]. Dieser Modus nennt sich MAC[®]-Mode und ist für das Pico SPM charakteristisch. Weltweit arbeitet

kein anderes AFM auf Basis dieser Methode.

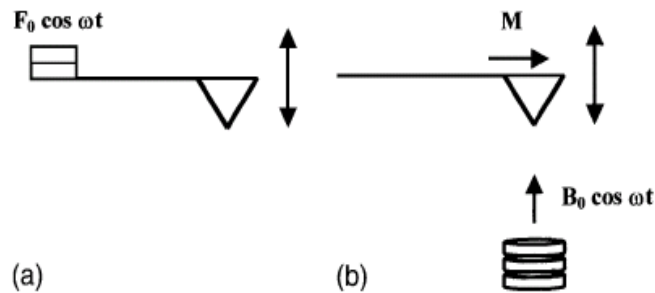


Abb. 2.15: Schematische Beschreibung einer Piezo angeregten und einer magnetisch angeregten Schwingung (MAC[®]-Mode).

Dieses Prinzip der dynamischen Modi wurde in Form des Non-Contact-Modus (NC-Modus) erstmals 1987 von Martin et al. [MTY87] vorgestellt. Einen großen Impuls bekam der dynamische Modus, als es Ende 1994 erstmals gelang, „echte“ atomare Auflösung zu erzielen [GIE95], [KIT95]. Beruhend auf Kraftwechselwirkungen auf der rekonstruierten Silizium(111)-Oberfläche (Si(111)-7 x 7) konnten durch ein Frequenzmodulationsverfahren (FM) [ALB91] bei RT im UHV diese Daten erhalten werden. Mitte 1995 erfolgten dann die ersten atomaren Auflösungen auf InP(110)-Oberflächen, in denen atomare Fehlstellen bzw. deren Diffusion abgebildet wurden [UEY95], [SUG95].

Im dynamischen Modus der Rasterkraftmikroskopie sind Lateralkräfte unbedeutend. Im Kontaktmodus werden die durch die Rasterbewegung der Spitze ausgelösten Lateralkräfte auf die Probenoberfläche ausgeübt, die zu Modifikationen oder gar zur Zerstörung der Struktur der Oberfläche führen. Moleküle oder Cluster auf der Oberfläche können mitbewegt und dadurch nicht abgebildet werden, vielmehr verursachen sie Störungen. Auch in der Rastertunnelmikroskopie treten nicht unerhebliche laterale Kräfte zwischen Spitze und Probe auf, die ein Verschieben von nur schwach gebundenen Teilchen durch die Rasterbewegung bewirken. Hier bietet der dynamische Modus die Möglichkeit, die Oberfläche zerstörungsfrei abzubilden und ist deshalb zur Untersuchung solcher Systeme weitaus besser geeignet.

2.4.5 Wechselwirkungen zwischen Cantilever und Probe

In der Rasterkraftmikroskopie wechselwirkt die Spitze über ihre elektronischen Eigenschaften mit der Probenoberfläche und bildet Kraftgradienten ab. Werden in der AFM Spitze und Probenoberfläche so stark aneinander angenähert, dass die Wellenfunktionen von Probe und Spitze überlappen, sind in die in diesem Abstand gemessenen Kräfte in der AFM ähnlich moduliert wie die Tunnelströme in der STM. Kraft und Tunnelstrom hängen stark vom Abstand zwischen Spitze und Probenoberfläche ab, da dieser die Stärke des Überlappens der Wellenfunktionen von Probenoberfläche und Spitze bestimmt. Anhand des Abstandes kann man für die AFM Bereiche verschiedener Wechselwirkungen abschätzen, die letztendlich den Kontrast innerhalb der AFM-Aufnahmen unterschiedlich beeinflussen. Grundsätzlich wird zwischen kurz- und den langreichweitigen Wechselwirkungen unterschieden, aber der Übergang vom Bereich kurzreichweitiger Wechselwirkungen in den der langreichweitigen ist nicht fließend. So können sich attraktive und repulsive Wechselwirkungskräfte

in weiten Bereichen überlagern und in Summe ein sehr komplexes Kraft-Abstands-Verhalten beschreiben. Im Folgenden werden diese Wechselwirkungen aufgeschlüsselt und dabei werden den Kräften einfache theoretische Ansätze zugeordnet und ihre Bedeutung für die AFM - Abbildungseigenschaften modellhaft diskutiert. Die Darstellung der Potenziale beschränkt sich dabei auf eine Zweiteilchen-Beschreibung, obwohl natürlich bei der AFM stets mehr als zwei Atome miteinander wechselwirken. Eine ausführliche Betrachtung der Wechselwirkung zwischen Festkörpern in der AFM findet sich in [ISR91].

2.4.5.1 *Kurzreichweitige Wechselwirkung im Kontaktbereich*

2.4.5.1.1 *Repulsive Wechselwirkung*

Im Kontakt-Modus befindet sich die AFM-Spitze so nahe an der Probenoberfläche, dass die Wellenfunktionen der Elektronen der Probenoberfläche und die der Oberfläche am nächst liegenden Spitzenatome hinreichend überlappen. Die dominanten Kräfte zwischen den Spitzenatomen und der Probenoberfläche sind vor allem abstoßender Natur.

Gemäß dem Pauli-Ausschlussprinzip können keine Elektronen mit gleichen Quantenzahlen denselben Quantenzustand besetzen. So müsste Energie in das System eingebracht werden, um diejenigen Elektronen energetisch anzuheben, die gegen dieses Prinzip verstoßen. Eine daraus resultierende Pauli-Repulsion verhindert ein Eindringen der Sondenspitze in die Probe. Eine zweite repulsive Kraft wird durch das starke Überlappen der Wellenfunktionen der Elektronen nicht mehr vollständig abgeschirmten Atomkerne ausgelöst und als Coulomb-Abstoßung beschrieben.

Beide Formen repulsiver Kräfte sind sehr kurzreichweitig (etwa 0,1 nm). Die starken repulsiven Kräfte könne durch ein einfaches Modell beschrieben werden, wobei die wechselwirkenden Atome als nicht komprimierbare Kugeln betrachtet werden. Dieses "*hard-sphere repulsion*" Potenzial zwischen zwei gleichen Atomen ist gegeben durch:

$$V_{\text{rep}} = \infty \quad (\text{für } z < r_A)$$

$$V_{\text{rep}} = 0 \quad (\text{für } z > r_A)$$

mit r_A als Atomradius und z als Abstand der beiden Atome zueinander. Die Annahme von nicht komprimierbaren Atomen ist grenzwertig, daher wurde dieses doch recht einfache Modell durch das sogenannte "*soft-repulsion*"-Modell ersetzt. In diesem Fall wird das repulsive Potenzial als Exponential- bzw. Potenzgesetz ausgedrückt:

$$V_{\text{rep}} = C \cdot e^{\left(-\frac{z}{r_A}\right)}$$

bzw.

$$V_{\text{rep}} = C \left(\frac{r_A}{z}\right)^n.$$

Die Parameter C und r_A hängen von der jeweiligen Atomsorte ab. Typischerweise fällt der exponentielle Term für das repulsive Potenzial mit einer Konstante von $C = 0,02$ nm ab. Der Exponent n im Potenzgesetz wird in der Literatur mit -12 angegeben (Lennard-Jones-Potenzial). Weitere Parameter werden empirisch durch Vergleiche mit Experimenten bestimmt [ISR89], [ISR91].

Die kurzreichweitige repulsiven Kräfte können nur mit den vordersten Atome der Spitze auf der Oberfläche wechselwirken. Daher werden häufig die repulsiven Kraftgradient zwischen Spitze und Probe benutzt, um ein Gesamtpotenzial zu beschreiben.

Gerade diese kurzreichweitigen Kräfte erlauben eine hohe laterale Auflösung der Atompositionen. Hier wird als oft genanntes Beispiel wird Ciraci et al. zitiert, die bei Berechnungen der Gesamtkraft zwischen einer Aluminiumspitze und einer Graphitoberfläche erkannten, dass die repulsive Anteile hauptsächlich aus der Coulomb - Abstoßung resultieren [CIR90]. Sie begründeten dies wie folgt: Die Elektronendichte in der Graphitoberfläche ist durch die Wechselwirkung mit der Spitze so stark verzerrt, dass das Rasterkraftmikroskop im repulsiven Wechselwirkungsbereich weniger die Elektronendichte abbildet als vielmehr die Positionen der Atomrümpfe. Die Annäherung der Aluminiumspitze an die Graphitoberfläche führt allerdings dazu, dass aufgrund unterschiedlicher Elektronegativitäten der beiden Atomsorten ein Übertrag von Elektronen und damit zunächst eine attraktive elektrostatische Kraft resultiert. Erst eine weitere Annäherung an die Probe löst ein Eindringen der Spitze in den repulsiven Wechselwirkungsbereich aus.

2.4.5.1.2 *Attraktive Wechselwirkung*

2.4.5.1.2.1 *Kovalente Bindungen*

Überlagern sich die Wellenfunktionen von Valenzelektronen zweier Atome, so entsteht eine kovalente Bindung und es existiert ein gemeinsames Elektronenpaar zwischen den Atomen. Dessen Aufenthaltswahrscheinlichkeit ist direkt zwischen den Atomkernen am größten. Kovalente Bindungen sind gerichtet und bestimmen durch Symmetrien der Orbitale auch die Symmetrien von Kristallgittern sowie die Bindungswinkel in Molekülen. Aufgrund der Austauschwechselwirkung der beteiligten Elektronen entsteht eine attraktive Kraft mit Reichweiten die sich im Bereich von etwa 0,1 nm bewegen. Im Kontaktmodus kann es zu kovalenten Bindungen zwischen bewegter (ruhender) Spitze und ruhender (bewegter) Probenoberfläche kommen. Die dadurch ausgelösten starken Adhäsionskräfte können eine Zerstörung der Oberflächen von Probe und Spitze hervorrufen. Dies zeigten auch die Versuche, eine Si(111) 7x7-Oberfläche mit Siliziumspitzen im Kontaktmodus abzubilden [HOA94]. Es gelang nur indem zuvor im UHV ein dünner Teflon-Film auf die Spitze übertragen wurde. Obwohl Teflon chemisch inert ist, kann es durch einfaches Reiben auf eine Siliziumspitze übertragen werden und haftet erstaunlich gut an der Spitze [HOA95].

Liegt der Betrag der Bindungsenergie zwischen Spitzen- und Probenatomen tiefer als der zwischen den Atomen innerhalb der Probe bzw. der Spitze, so ist eine zerstörungsfreie Abbildung möglich.

2.4.5.1.2.2 *Metallische Bindung*

Nähern sich zwei Metalloberflächen einander an und können die Elektronen wechselwirken, so bildet sich ein freies, gemeinsames Elektronengas. Durch Austauschwechselwirkung entsteht eine kurzreichweitige recht starke attraktive Kraft, deren Beitrag exponentiell vom Abstand der Metalloberflächen zueinander abhängt. Diese metallischen Adhäsionskräfte

sind theoretisch von Ferrante et al. behandelt worden. Die Untersuchungen ergaben ein annähernd ähnliches Verhalten für verschiedene Metalle [FER85]. Mit einer Art Kraftmikroskop, allerdings mit fester Spitze und einer Probe, die auf einem Federbalken montiert war, haben Dürig et al. die metallische Adhäsion für unterschiedliche Materialkombinationen untersucht [DUR86], [DUR90]. Wird bei Messungen mit dem AFM auf einer Metalloberfläche eine dotierte Siliziumspitze oder eine metallische Spitze verwendet, so wird ein Beitrag durch metallische Adhäsion erwartet. Für Übergangsmetalle mit nicht vollständig besetzter *d*-Schale fügt sich noch ein kovalenter Bindungsanteil hinzu, der für eine mit der Atomposition korrelierte Korrugation verantwortlich sein kann.

2.4.5.1.2.3 *Elektrostatische Anteile*

Im Falle ionischer Oberflächen fragt man sich, inwieweit die Ladungen eine Kraftwirkung auf die Spitze ausüben, da der Beitrag benachbarter positiver und negativer Punktladungen sich gegenseitig aufhebt und die resultierende Kraft auf eine Punktladung mit zunehmendem Abstand zur Oberfläche exponentiell abfällt. So wirkt die elektrostatische Anziehungskraft in einem Abstand, der gleich dem Ionenabstand ist. Bei sehr kleiner Kontaktfläche zwischen Probenoberfläche und Spitze können tatsächlich Kraftänderungen durch elektrostatische Wechselwirkungen ionischer Beiträge gemessen werden. So fanden Labeke et al. heraus, dass die Abbildung einer LiF (100)-Oberfläche mit einer Sondenspitze funktioniert, deren Radius kleiner 6 nm ist [LAB89]. Eine weitaus größeren Beitrag haben Coulombkräfte, die z.B. bei elektrisch isolierten Proben nicht abgeleitet werden können. Besteht die Spitze zudem noch aus dotiertem halbleitendem Material, können Bildladungen induziert werden und es bildet sich eine langreichweitige, attraktive elektrostatische Wechselwirkung zwischen Spitzen- und Probenoberfläche aus.

2.4.5.2 *Langreichweitige Wechselwirkungen im Kontaktbereich*

2.4.5.2.1 *Van-der-Waals-Wechselwirkung*

Die Van-der-Waals-Kraft umfasst alle inter- und intramolekularen Wechselwirkungen im Bereich von 10 nm – 100 nm, die auf permanenten oder induzierten Dipolen bzw. Ladungsfluktuationen innerhalb von Molekülen oder Atomen beruhen. Sie wirken zwischen gleichen Materialien und sind unabhängig von der Umgebung immer attraktiv [BRH93].

Durch Van-der-Waals-Kräfte können viele Effekte wie die Oberflächenspannung von Flüssigkeiten, physikalische Eigenschaften von Gasen oder die Benetzung von Oberflächen erklärt werden. Sie wirken grundsätzlich zwischen allen Atomen oder Molekülen und können in drei Gruppen unterteilt werden:

1. **Dipol-Dipol-Kräfte**; elektrostatische Wechselwirkungen von Molekülen mit permanentem Dipolmoment und erhöhter Wahrscheinlichkeit, dass die Dipole entgegengesetzt ausgerichtet sind (*Willem Hendrik Keesom*)
2. **Dipol-induzierter Dipol-Kräfte (Debye)**; im Feld eines permanenten Dipols wird ein entgegengesetztes Dipolmoment in einem nichtpolaren Molekül in seiner Nähe induziert.
3. **Dispersions-Kräfte**; beobachtet man als Wechselwirkung zwischen fluktuierenden Dipolen und den in ihrem Feld induzierten Dipolen. Ausgelöst durch temporäre Veränderungen der Ladungsverteilung innerhalb von nicht polaren oder polarisierbaren Atomen oder Molekülen entsteht ein kurzlebiges, induziertes Dipolmoment, wobei sich die einzelnen Momente im zeitlichen Mittel auslöschen. Dieses kurzzeitige Dipolmoment induziert in benachbarten Atomen oder Molekülen ein entgegengesetztes Dipolmoment und es kommt zu Wechselwirkungen zwischen den Dipolen, die sich im zeitlichen Mittel nicht mehr auslöschen. Die Fluktuation der Dipolmomente erfolgt mit annähernd mit 900 THz und liegt dabei im Bereich des ultravioletten Lichts. Diese wird dispergiert und die resultierende Anziehungskraft daher auch als „*London'sche Dispersionskraft*“ bezeichnet. Zwischen zwei Atomen oder Molekülen fällt sie im Gegensatz zur allgemeinen Auffassung nicht mit der dritten Potenz ab, sondern insgesamt mit r^6 . Diese Aussage ist wahr, solange die Laufzeit des elektromagnetischen Feldes zwischen induziertem und fluktuierendem Dipol kleiner als die Lebensdauer des temporären Dipolmoments ist. Entspricht die Laufzeit des elektromagnetischen Feldes zwischen fluktuierendem und induziertem Dipol der Periode der Dipolfuktuation, setzt eine Abschwächung ein, die auf den inkohärenten Schwankungen der Dipolfelder basiert. Hier nutzt man sogenannte „retardierte Van-der-Waals-Potenziale“ die schneller als mit r^6 abfallen. Berechnungen von Israelachvili zeigen, dass ab einem zwischenmolekularen Abstand von 5 nm ein retardiertes Potenzial verwendet werden muss, das bei ca. 100 nm schon mit r^7 abfällt [ISR91]. Diese retardierte Van-der-Waals-Kraft bezeichnet man als „*Casimir-Kraft*“²³.

Das Van-der-Waals-Potenzial ist die Summe aller drei Potenzialbeiträge:

$$V_{\text{vdw}} = V_{\text{dipol}} + V_{\text{ind}} + V_{\text{disp}}$$

Da die Wechselwirkungskräfte zwischen permanenten Dipolen und denen von ihnen induzierten Dipolen nicht der Retardierung unterliegen, sind diese langreichweitiger als die

23 Aus: Dissertation Peter Barth, 2006 Universität Ulm.

Dispersions-Kräfte. Obwohl kleiner als Coulombkräfte tragen van-der-Waals-Kräfte mit ihrer Reichweite von etwa 100 nm jedoch wesentlich zur Wechselwirkung zwischen AFM-Spitze und Probenoberfläche bei, da auch relativ große Bereiche der Spitze wechselwirken (Wechselwirkungsvolumen) und weil sie permanent vorhanden sind. Dies gilt sowohl für den Kontaktmodus als auch für den dynamischen Modus gleichermaßen. Im Kontaktmodus dominieren zwar die kurzreichweitigen Kräfte, aber sie wirken nur auf die vordersten Atome der Spitze. Während also die Kraft pro Spitzenatom für Van-der-Waals-Kräfte sehr klein ist, erreicht die auf die Spitze einwirkende Gesamtkraft eine Stärke, die je nach Probe sogar um eine Größenordnung über den kurzreichweitigen attraktiven Wechselwirkungen liegen kann [GOO91]. Im dynamischen Modus sind die Van-der-Waals-Kräfte (bei Abwesenheit von langreichweitigen elektrostatischen oder magnetischen Wechselwirkungen) demnach die wichtigste Kraft zwischen Spitze und Probe. Lediglich im Umkehrpunkt der Schwingung der AFM-Spitze und in unmittelbarer Nähe der Probenoberfläche werden die kurzreichweitigen Kräfte relevant. Zur Vereinfachung geht man davon aus, dass die Van-der-Waals-Wechselwirkung die Summe aller Wechselwirkungen sei, isotrop und nicht retardiert. Man erhält ein angepasstes Van-der-Waals-Potenzial zwischen zwei Körpern K im Abstand z. Dies geschieht über die Integration des Wechselwirkungspotenzials zwischen zwei Atomen [WIE94]:

$$V_{vdW(K-K)} = -\frac{C}{z^6}$$

über das Volumen der Körper.

Der Koeffizient C der Dispersionskraft zwischen zwei Atomen ist definiert als:

$$C = \frac{3\alpha_1\alpha_2\hbar\omega}{4(4\pi\epsilon_0)^2}$$

α_1 und α_2 ist die Polarisierbarkeit der beiden Atome, $\hbar\omega$ ist die Schwingungsenergie der Elektronen im Grundzustand und ϵ_0 die Permittivität des Vakuums. Für das nichtretardierte Van-der-Waals-Potenzial eines Atoms im Abstand z von einer Oberfläche OF ergibt sich:

$$V_{vdW(K-OF)} = \frac{\pi\rho C}{z^6}$$

und für zwei Oberflächen im Abstand z pro Fläche:

$$V_{vdW(OF-OF)} = -\frac{A}{12\pi z^2}$$

wobei:

$$A = \pi^2 C \rho_1 \rho_2$$

mit A als Hamakerkonstante und ρ_1, ρ_2 als Dichten der einzelnen Materialien [BRH93].

Das Modell für die energetische Beschreibung der Bedingungen im Rasterkraftmikroskop ist das einer Kugel vor einer Ebene mit dem Wechselwirkungspotenzial zwischen Kugel mit Radius R und einer Oberfläche im Abstand z ($z \ll R$) zu:

$$V_{vdW(Kugel-OF)} = -\frac{AR}{6z}$$

Wird der negative Gradient des Potentials gebildet erhält man die resultierende Kraft und für die Wechselwirkungskraft für eine Kugel vor einer Ebene erhält man:

$$F(z) = -\frac{\partial V}{\partial z} = \frac{AR}{6z^2}$$

Obwohl Van-der-Waals-Kräfte eigentlich nicht additiv, sondern kollektiv sind und eine Retardierung für größere Abstände beachtet werden muss, kann man die genannten Vereinfachungen rechtfertigen, wenn man den Weg über die „Lifshitz-Theorie“ wählt [LAN80]. Die Kräfte, die auf die Spitze des Rasterkraftmikroskops wirken, führen im Kontaktmodus zu einer Verbiegung des Cantilevers. Als Resultat der an der Spitze angreifenden Kräfte im dynamischen Modus des RKM führen Kraftgradienten zu einer Verschiebung der Resonanzfrequenz/Eigenfrequenz des schwingenden Cantilever:

$$\frac{\partial}{\partial z} F(z) = \frac{AR}{3z^3}$$

Die Permittivität der Probe, der Spitze und der Atmosphäre zwischen Spitze und Probe beeinflussen die Van-der-Waals-Kraft über eine Änderung der „Hamaker-Konstanten“. So wird die Wechselwirkung einer Probe in einem polaren flüssigen Medium auf die Spitze so schnell abfallen, dass die Kraft auf die Spitze minimal wird und auch im Kontaktmodus höchstauflösende Messungen möglich sind [OHN93]. Durch Verwendung von flüssigen Medien mit bekannter dielektrischer Konstante kann die Van-der-Waals-Wechselwirkung „eingestellt“ werden. Die Wahl der dielektrischen Eigenschaften des Mediums und entsprechend ihr Brechungsindex zwischen denen von Spitze und Probe kann zu repulsiven Kräften zwischen Spitze und Probe führen. Eine ausführliche Herleitung findet sich in [ISR91].

2.4.5.2.2 Elektrostatische Wechselwirkung

Langreichweitige Coulomb-Wechselwirkungen treten zwischen geladenen Teilchen auf und können sehr stark sein [SAR94]. Für zwei Ladungen q_1 und q_2 im Abstand z zueinander gilt:

$$U_C = \frac{q_1 q_2}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_r z}$$

ϵ_0 ist die Vakuumpermittivität, ϵ_r die relative Permittivität des Mediums.

Einige Materialien, z.B. Siliziumnitrid (als Cantilevermaterial), neigen dazu, Ladungen „einzufangen“ [BAT91]. Dabei kommt es zur Aufladung des Cantilevers, so dass aufgrund der starken elektrostatischen Wechselwirkung mit der Probe eine Messung unmöglich wird. Hier stellt die Bildung geladener Doppelschichten in Elektrolytlösung an Cantilever und Oberfläche eine Besonderheit dar, die eine Repulsion bewirkt. Erst bei erhöhtem Kraftaufwand wird der Kontakt zur Probe hergestellt²⁴ [MAG96]. Formalistisch kann diese Beobachtung mit der „Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek-Theorie“ (DLVO) beschreiben werden [DEJ41], [VER48]:

$$U_{DLVO} = U_{vdw} + U_C$$

Durch Erhöhung der Ionenstärke innerhalb der Elektrolytlösung lässt sich die elektrostatische Abstoßung verringern [Magonov96].

24 Andernfalls zeigt die Abbildung die Ladungsverteilung innerhalb der Probe und nicht die Topographie der Oberfläche.

2.4.5.2.3 *Kapillarkräfte*

Unter Atmosphärenbedingungen sind praktisch alle Oberflächen mit einer remanenten Wasserschicht bedeckt [BRH91]. Diese Schicht entsteht durch Kondensation von atmosphärischem Wasser auf der Probe aufgrund der an der dort wirksamen Dispersionskräfte. Bei Raumtemperatur und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 25-90% kann auf frisch gespaltenem Mica ein ein bis drei Monolagen starker Wasserfilm auf der Mica-Oberfläche beobachtet werden [COL93], [HU95]. Bei Kontaktierung der AFM-Spitze²⁵ mit der Probe bewirkt dieser Film eine zusätzliche Adhäsionskraft, die als Kapillarkraft wie folgt ausgedrückt wird [ISR89], [ISR91]:

$$F_{Kap} = \frac{4\pi R \gamma_L \cos \theta}{1 + \frac{z}{Z}}$$

(θ = Kontaktwinkel des Flüssigkeitsfilms zur Spitze, γ_L = Oberflächenspannung der Flüssigkeit, z = Abstand Spitze-Probe, Z = Eindringtiefe der Spitze in die Flüssigkeit).

Unter Atmosphärenbedingungen und für gängige Spitzenradien R beträgt F_{Kap} etwa 10-100 nN beträgt [WEI92].

Schärfere Spitzen mit $R > 10$ nm verringern die Auflagefläche und damit auch die auf den Cantilever wirkende Anziehungskraft auf bis zu 1-5 nN [MAG93]. Als Konsequenz bieten sich Messungen mit sehr kleinen Auflagekräften im Kontakt-Modus nur entsprechend in Flüssigkeiten oder im Vakuum an [MAG96].

2.4.6 *Das Gesamtpotenzial*

Die auf den Cantilever wirkende Kraft erhält man aus der Summe aller Einzelkräfte, die an der entsprechenden Stelle unter den aktuellen Bedingungen auf ihn einwirken. Es gilt [GOO91]:

$$F_{ges} = F_{attr} + F_{rep}$$

Vereinfacht wird das Gesamtpotenzial durch das „Lennard-Jones-Potenzial“ beschrieben:

$$U_{LJ} = 4\epsilon \left[-\left(\frac{\sigma}{z}\right)^{12} + \left(\frac{\sigma}{z}\right)^6 \right]$$

mit d = Abstand der Atomzentren, σ = Kontaktabstand, bestimmt den Nulldurchgang des Potenzials und dem Energieparameter ϵ = Tiefe des Potenzialtopf.

Dessen Verlauf ist in Abb. 2.16 dargestellt. Das Potenzialminimum tritt bei $d_0 = 2^{1/6} \sigma = 1,12$ auf. Es handelt sich hierbei um ein phänomenologisches Potenzialmodell [SAR91], welches die stark repulsiven Kräfte im Kontaktbereich berücksichtigt wie auch die r^6 Abhängigkeit des Van-der-Waals-Potenzials einschließt. Für Vakuumbedingungen und elektrisch neutraler Proben liefert das Lennard-Jones-Potenzial eine brauchbare Näherung. Bei geladenen

²⁵ Die AFM-Spitze hat im Allgemeinen einen Krümmungsradius < 100 nm und wirkt daher als Kondensationskeim [GRE23]; zudem kommt es an der Kontaktstelle Spitze-Probe zur Ausbildung eines Meniskus, auf den die Kapillarkraft zurückzuführen ist.

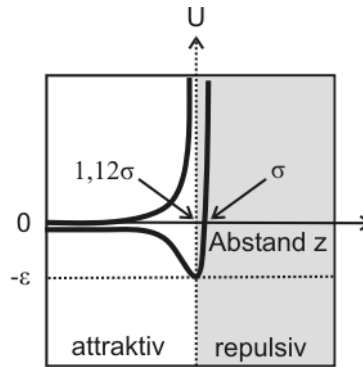


Abb. 2.16: Das Gesamtpotenzial als Resultat attraktiver und repulsiver Wechselwirkungsanteile.

Proben muss der Coulomb-Anteil und unter Atmosphärenbedingungen die Kapillarkraft des Flüssigkeitsfilms beachtet werden.

2.4.7 Kräfte in Flüssigkeiten

Bei rasterkraftmikroskopischen Messungen in Flüssigkeiten zeigen sich Wechselwirkungen mit von der linearen Physik abweichendem Verhalten. Wird der Cantilever in ein flüssiges Medium eingetaucht, werden die Wechselwirkungen von den chemischen und physikalischen Eigenschaften der entstehenden Fest-Flüssig-Grenzfläche bestimmt und zeigen ein vollkommen anderes Verhalten als in Gasen. So bestimmen unter atmosphärischen Bedingungen die Kapillarkräfte die Auflagekraft des Cantilevers und die Messung schwach adsorbierter Moleküle ist nur eingeschränkt möglich. Anders stellt sich die Messung in Lösung dar, wo langreichweitige Wechselwirkungen von den Eigenschaften des Dielektrikums abhängen und allgemein die Wechselwirkungskraft auf die Spitze geringer ist als im Fall der Kapillarkräfte. Coulomb-Wechselwirkungen zeigt eine $1/r$ -Abhängigkeit, Van-der-Waals-Kräfte werden wechselseitig von den jeweiligen statischen und dynamischen dielektrischen Eigenschaften von Spitze, Probenoberfläche und des Dielektrikums bestimmt. Im Gegensatz zum Vakuum oder atmosphärischen Bedingungen können in flüssigen Medien auch repulsive Kräfte beobachtet werden, wenn Spitzenmaterial und Probe andere physikalische Eigenschaften besitzen und der effektive Brechungsindex des Dielektrikums zwischen dem des Spitzenmaterials und der Probe liegt [HAR90], [HAR90a].

Durch Vermeidung von Kapillarkräften und dadurch reduzierter langreichweitigen Wechselwirkungen können die Wechselwirkungskräfte zwischen Spitze und Probe durch geschickte Wahl des Dielektrikums so eingestellt werden, dass hochaufgelöste Messungen schwach gebundener Adsorbate ermöglicht werden. So ist die Van-der-Waals-Kraft in H_2O attraktiv, eine SiO_2 -Spitze erfährt aber auf einer Metalloberfläche nur 22% von der im Vakuum gemessenen Wechselwirkungskräfte, in Glykol sogar nur 1,6% (in Glycerin und Formamid sind die Wechselwirkungen repulsiv) [HAR91]. Für Messungen in Flüssigkeiten müssen aber auch Effekte wie Hydrophilie oder der hydrophobe Effekte zusätzliche Beachtung finden. So kann es in Gegenwart von geladener Teilchen zur Ausbildung elektrischer Doppelschichten kommen, die gerade bei elektrochemischen Versuchen von großer Bedeutung sind. Im allgemeinen überwiegen lokale dielektrische Eigenschaften in Nähe des Cantilevers gegenüber den Volumen-Eigenschaften der Lösung.

2.4.8 Messungen von Kraft-Abstands-Kurven

Kraft-Abstands-Kurven liefern direkte Informationen über die dynamischen Wechselwirkungen zwischen Spitze und Probenoberfläche.

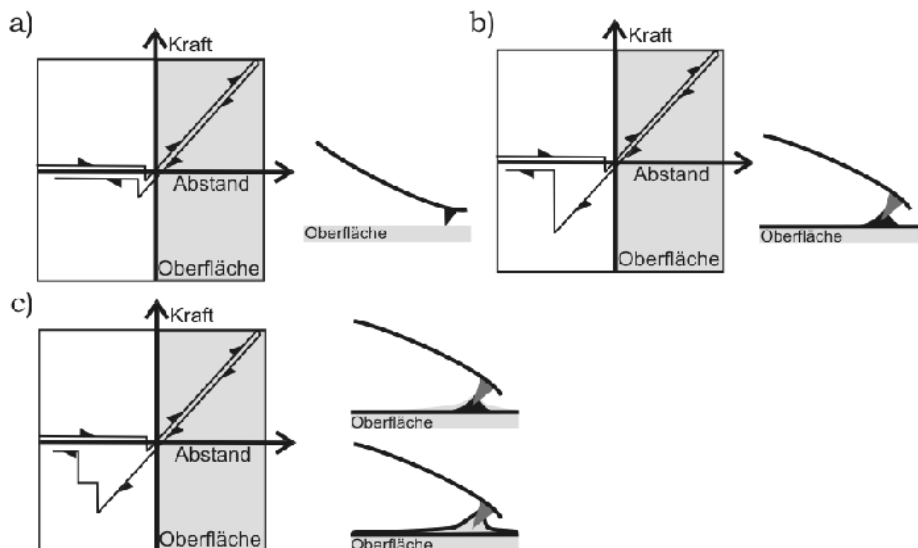


Abb. 2.17: Kraft-Abstands-Kurven: a) im UHV; b) an Luft mit Wasserfilm; c) an Luft mit Film auf Wasser (z.B. Amphiphile) oder Wasser auf Film (z.B. hydrophile Adsorbate).

In der AFM ist die sog. „Pull-off-Kraft“ ist ein direktes Maß für die Adhäsionskraft zwischen Spitze und Probenoberfläche. Diese Kraft hängt allerdings, wie schön erwähnt, stark vom Medium ab, in dem gemessen wird (Abb. 2.17). Üblicherweise weichen Kraft-Abstands-Kurven erheblich vom theoretischen Verlauf ab, siehe z.B. [WEI92]). So ist der stilisierte lineare Verlauf der Kraft-Abstands-Kurven ohne Krafteinwirkung (Abb. 2.17) eine Näherung²⁶, da Wechselwirkungen langer Reichweite dazu führen können, dass die im Experiment vermessene Kraft-Abstands-Kurve in diesem Bereich charakteristische Modulationen zeigt [BUT91]. Im allgemeinen wird die Messung der Wechselwirkungen zwischen Spitze und Probenoberfläche auch als Kraftspektroskopie bezeichnet. Interessante Experimente sind die Messungen mit funktionalisierten Spitzen von Adhäsionskräften von Polymeren und Biomolekülen zur Aufklärung der intramolekularen Struktur [OBE00], [JAN00], [OES00].

Im Gegensatz zur Kontakt Kraftspektroskopie können im Fall der dynamische Kraftspektroskopie ebenso Wechselwirkungen und Adhäsionskräfte durch Betrachtung von Resonanzfrequenzänderungen des schwingenden Cantilevers simuliert und vermessen werden [HOS99], [GIE01].

²⁶ In der Praxis ist der Verlauf der Kraft-Abstands-Kurven geprägt von einer charakteristischen Oszillation, die zum einen durch die Arbeitsfrequenz des Lasers, zum anderen durch die Eigenschwingung des Cantilevers verursacht wird.

2.4.8.1 Kraftgradient-Detektion

Für die Messung von Kraftgradienten werden in der Literatur zwei unterschiedliche Verfahren beschrieben, die „Slope“-Detektion und die Frequenzdemodulations-Detektion (FM-Detektion) [ALB91]. Die „Slope“-Detektion wird in der Regel bei „Environmental(Luft)-AFM“-Systemen beschrieben, während die FM-Detektion vornehmlich im UHV eingesetzt wird. Physikalischer Hintergrund ist die unterschiedliche Güte der Cantileverschwingung an Luft oder im UHV. So folgt ein Cantilever mit Resonanzfrequenz f_0 auf eine mechanische Anregung konstanter Amplitude und veränderbarer Frequenz f (Abb. 2.18):

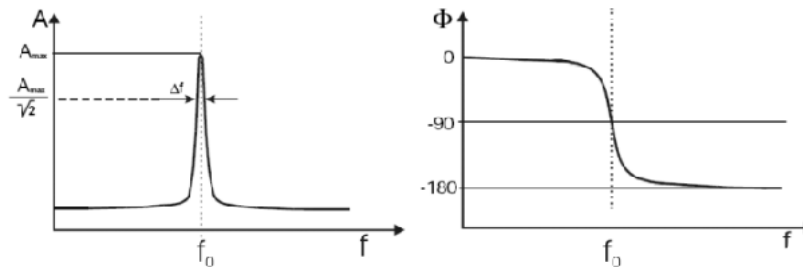


Abb. 2.18: Resonanzkurve eines mechanisch angeregten Cantilevers mit der Resonanzfrequenz der Blattfeder f_0 . Die linke Kurve stellt die Schwingungsamplitude A des Cantilevers in Abhängigkeit von der Anregungsfrequenz f bei konstanter Anregungsamplitude dar. Rechts ist der Verlauf der Phasenverschiebung ϕ zwischen Cantileverschwingung und Anregungsfrequenz gezeigt.

Ist die Resonanzfrequenz der Feder wesentlich größer als die Anregungsfrequenz, so folgt der Cantilever quasistatisch, Anregung und Reaktion des Cantilevers sind kohärent. Dabei bleibt die Amplitude des Cantilevers selbst gering ($A_{\text{Cantilever}} = A_0 \cdot 1/Q$, mit A_0 = Erregeramplitude, Q = Güte der Cantileverschwingung), der gesamte Cantilever folgt der Anregung der mechanisch ausgelösten Schwingung. Nähert sich die Anregungsfrequenz an die Resonanzfrequenz des Cantilevers an, so steigt die Amplitude, die Phasenverschiebung und der Energiegehalt. Die Phasenverschiebung kann im Resonanzfall bis auf 90° ansteigen. Die Amplitude der Cantileverauslenkung zeigt für diesen Fall ein Maximum ($A_{\text{Cantilever}} = A_0 \cdot Q$). Ohne Dämpfungsverluste kann immer weiter Energie aufgenommen werden und die Schwingung wird sich aufschaukeln. Erhöht man A_0 weiter, so kann der Cantilever der Schwingung nicht mehr folgen und die Phase kann bis zu -180° verschoben werden, die Amplitude der Cantileverauslenkung sinkt gegen $A_0 \cdot 1/Q$. Die Güte einer Resonanz wird mit Hilfe des Q -Faktors beschrieben der auch als Maß für die Brillanz der Resonanz bezeichnet wird:

$$Q = \frac{f_0}{\Delta f}$$

f_0 ist die Resonanzfrequenz des Cantilevers, Δf die Halbwertsbreite des Signals für $A_{\text{max}}/\sqrt{2}$. Für Schwingungen mit kleinen Dämpfungsverlusten D , gilt, dass Δf im Amplitudendiagramm die Breite zwischen den Punkten mit $A(f) = 1/\sqrt{2} \cdot A_{\text{max}}$ ist (vergl. Abb. 2.18) und es gilt:

$$Q = \sqrt{\frac{k \cdot m}{D}} \quad \begin{array}{l} k = \text{Federkonstante des Cantilevers,} \\ m = \text{Federmasse} \end{array}$$

Schwingungen von Cantilevern an Luft zeigen Q -Faktoren von 100 bis 1000. Im UHV dage-

gen erreichen sie Werte von 10.000 bis zu über 100.000 je nach Material und Form. Verglichen zum UHV ist an Luft Δf sehr viel größer. So kann für einarmige Silizium-Cantilever bei Resonanzfrequenzen um die 300 kHz Δf nur einige Hz betragen, an Luft ist Δf um den Faktor 2 – 3 verbreitert.

Wird ein senkrecht zur Probenoberfläche schwingender Cantilever an eine Probenoberfläche angenähert, so ist die Kraftableitung der Kraftgradient $dF_z/dz=F'$ der Wechselwirkungskraft zwischen Spitze und Probenoberfläche von Null verschieden und die effektive Federkonstante des Cantilevers variiert. Als Konsequenz verschiebt sich die Resonanzfrequenz der Blattfeder je nach Vorzeichen der Kraftableitung zu höheren oder geringeren Frequenzen.

Abb.2.19 zeigt den schematischen Verlauf von Potenzial, Kraft und Kraftableitung für ein Lennard-Jones-potenzial.

$$U_{LJ} = 4\epsilon \left[-\left(\frac{\sigma}{z}\right)^{12} + \left(\frac{\sigma}{z}\right)^6 \right] \quad \text{mit } \epsilon = \frac{A}{z^6} + \frac{B}{z^{12}}$$

Die negative Ableitung des Potenzials liefert das Kraftgesetz, das bei statischen Messungen und im Kontaktmodus die Auslenkung der Feder bestimmt. In dynamischen Messungen wird die Kraftableitung in Bewegungsrichtung der Blattfederschwingung gemessen (Abb. 2.19, unten). Der Verlauf der Kraftableitungskurve bestimmt Stärke und Richtung der Resonanzverschiebung des Cantilevers.

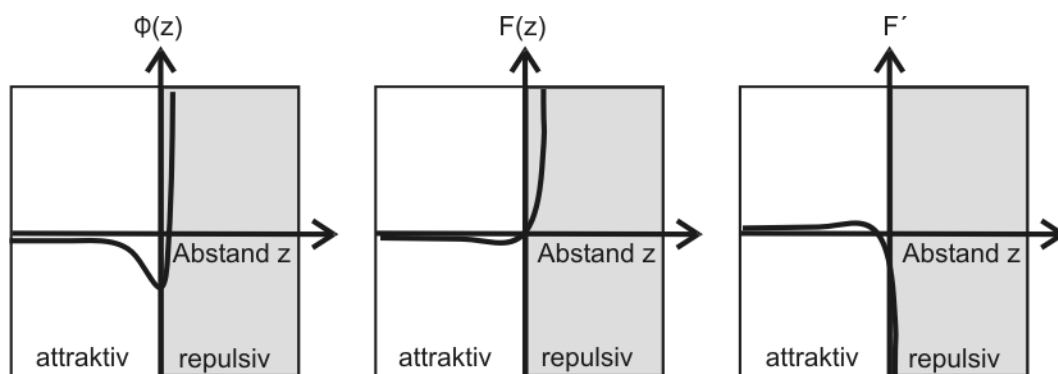


Abb. 2.19: Links: Lennard-Jones-Potenzial. Die negative Steigung entspricht einer attraktiven Wechselwirkung. Repulsive Wechselwirkung ist gegeben, wenn das Vorzeichen der Steigung des Potenzials wechselt. Mitte: Die negative Ableitung des Potenzials führt zum Kraftgesetz. Negative Werte entsprechen hier attraktiven Kräften, positive Werte entsprechen repulsiven Kräften. Rechts: Die Frequenzverschiebung wird in Stärke und Richtung von der Kraftableitung bestimmt. Im positiven Bereich führt sie zu einer Verminderung, im negativen Bereich zu einer Erhöhung der Resonanzfrequenz. Der Umkehrpunkt zwischen einer Verminderung der Frequenz mit abnehmendem Abstand zwischen Spitze und Probe hin zu einer Erhöhung der Resonanzfrequenz liegt im attraktiven Wechselwirkungsbereich und fällt nicht mit einem Wechsel von attraktiver zu repulsiver Wechselwirkung zusammen [ISR91].

Der Kraftgradient F' verändert die effektive Federkonstante k_{eff} einer harmonisch schwingenden Blattfeder zu:

$$k_{\text{eff}} = k - F'$$

wobei k die Federkonstante des wechselwirkungsfreien Cantilevers ist. Bei positiver Ableitung ($F' > 0$) reduziert sich die Frequenz und für eine negative Ableitung ($F' < 0$) nimmt die Frequenz zu:

$$f' = \sqrt{\frac{k_{\text{eff}}}{m_{\text{eff}}}} = \sqrt{\frac{1}{m_{\text{eff}}}} \sqrt{k - F'}$$

m_{eff} = effektive Masse des Cantilevers.

Das Frequenzverhalten von einer Abnahme hin zu einer Zunahme kann nicht mit einem Wechsel von attraktiver zu repulsiver Kraftwechselwirkung gleichgesetzt werden. Hier wird ausdrücklich aufgezeigt, dass der Vorzeichenwechsel nur dann erfolgt, wenn die Kraftableitung bereits negativ ist.

Diese Beziehungen gelten streng genommen nur für eine sinusförmige Schwingung und wird in erster Näherung erfüllt, wenn die Wechselwirkungskräfte zwischen der Cantileverspitze und der Probenoberfläche klein sind und der Abstand von Spitze zur Probe groß im Vergleich zur Amplitude ist. Für kleinere Abständen berührt die Spitze die Probenoberfläche und die dadurch resultierende Dämpfung der Schwingung muss in die Überlegungen mit einbezogen werden. Zudem werden nicht linearen Änderung des Schwingungsverhaltens ausgelöst durch starke kurzreichweitige Wechselwirkungen, die im Umkehrpunkt der Schwingung auf die Cantileverspitze nahe der Probenoberfläche wirken. Bei großer Amplitude, größer als die Reichweite der kurzreichweitigen Kräfte, dringt die Cantileverspitze nur für eine kurze Schwingungsdauer T in ein wechselndes Kraftfeld ein. Die dabei zu beobachtende Frequenzverschiebung ist nun nicht mehr direkt proportional zum Kraftgradienten, sondern ist maßgeblich von der gewählten Schwingungsamplitude A_0 abhängig. Bei kleiner werdender Amplitude unter $1/10$ der Reichweite der kurzreichweitigen Kräfte kann der Verlauf der Frequenz-Abstands-Kurve mit der Veränderung des Kraftgradienten F' erklärt werden. Experimentelle Ergebnisse können jedoch nur teilweise diese theoretischen Beschreibungen bestätigen. Giessibl et al. versuchten sowohl den Einfluss der Schwingungsamplitude und des Abstandes, als auch der Spitzenform und der Art der Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe zu berücksichtigen [GIE02]. In der Folge beschreiben Garcia et al. diese theoretischen Ansätze anwendungsbezogen im Bezug auf dynamische rasterkraftmikroskopische Untersuchungen [GAR02].

2.4.8.2 *Non-Contact-Modus (NC)*

Wird der Cantilever mit einer Frequenz oberhalb seiner Resonanzfrequenz angeregt, folgt eine Änderung der Resonanzfrequenz wenn $F' \neq 0$ und eine Verringerung der Amplitude sowie eine Phasenänderung zwischen Erregersignal und Cantilever (siehe Abb. 2.20).

Ist der Abstand zwischen Spitze und Probenoberfläche groß so ist die Amplitude im Anregungsfall nur geringfügig kleiner als in Resonanz (schwarzer Punkt). Verringert man den Abstand so reagiert die Resonanzfrequenz und schiebt zu niedrigeren Frequenzen (f_0), so reduziert sich die Amplitude des Cantilevers deutlich (grauer Punkt). Kommt es nicht zu einer Berührung der Cantileverspitze und der Probenoberfläche so nennt man dies „non contact“ (NC) Modus. Die Krafteinwirkung auf die Probenoberfläche ist minimal und selbst schwach adsorbierte Atome und Moleküle können abgebildet werden.

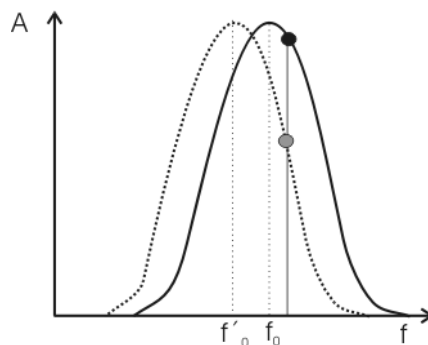


Abb. 2.20: Änderungen im Schwingungsverhalten bei Annäherung an die Probenoberfläche im NC-Modus.

2.4.8.3 Intermittent-Contact-Modus (IC)

Regt man den Cantilever unterhalb seiner Resonanzfrequenz (Abb.2.21 schwarzer Punkt bei f_0), so ist die Amplitude zunächst etwas geringer als sie idealerweise an f_0 wäre, vergrößert sich jedoch zunächst bis zum Maximalwert (graue Punkt bei f_0). Werden die Frequenzen weiter angenähert, so reduziert sich die Schwingungsamplitude erneut (weißer Punkt bei f_0). Berührt die Cantileverspitze am unteren Umkehrpunkt der Schwingung kurzzeitig die Probenoberfläche nennt man diesen Messmodus „*intermittant contact mode*“. Sowohl die Amplituden- als auch die Phasenänderungen können als Regelparameter zur Abstandsänderung verwendet werden. Die Krafteinwirkung auf die Probenoberfläche ist minimal mit maximaler Auflösung. Diese Verfahren ist Standard bei Untersuchungen von fest/flüssig Grenzflächen, da Flüssigkeitsfilme durchstoßen werden können.

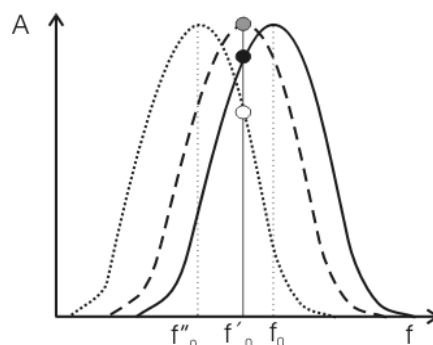


Abb. 2.21: Änderung im Schwingungsverhalten bei Annäherung an die Probenoberfläche im IC-Modus.

2.4.8.4 Phaseninformationen und Kontraste

Weil bei der dynamischen AFM Scherkräfte eliminiert und auf die Probenoberfläche wirkende Kräfte deutlich reduziert werden, ist diese Methode besonders, für die Untersuchung von empfindlichen Materialien (z.B. biologischen Oberflächen) oder instabilen Oberflächenstrukturen (z.B. kleinen Clustern) von Interesse [KOE98], [LEB94]. Statt des Amplitudensignals kann hier auch die Phasenverschiebung zwischen der Erregerschwingung und der tatsächlich ausgeführten Schwingung des Federhebels gemessen werden. Diese Phasenverschiebung ist sehr stark von der Wechselwirkung zwischen Spitze und Probenoberfläche abhän-

gig. Durch diese als „Phase Imaging“ (PI) bezeichnete Methode können auch materialspezifische Kontraste sichtbar gemacht werden, die durch Topographiebilder nicht zugänglich sind [THO96]. Bei der Untersuchung von weichen Monolagen adsorbierter Polymere bzw. langer organischer Moleküle wie das Octacosan-1-ol, erhält man mit dem AFM im dynamischen AC-Modus (siehe S.19) komplexere Informationen über die Oberfläche als im DC-Modus (siehe S.19). Viskoelastizität und Adhäsion beeinflussen das Schwingungsverhalten des Cantilevers beachtlich. Durch die Verwendung eines harten Cantilevers mit z.B. 40 Nm^{-1} und einer kleinen Amplitude von etwa $4 \text{ nm} - 20 \text{ nm}$ ist es durch Veränderung des Amplitudensollwertes möglich, gezielt zwischen attraktivem und repulsivem Modus hin- und herzuschalten. Die im repulsiven Modus erhaltenen Höheninformationen sind mit denen des DC-Modus korrelierbar und zeigen „weiche“ Probenoberflächen tiefer an als harte. Daher kann es auch zur Kontrastumkehr in den Topographiebildern kommen. Verschiedene Arbeitsgruppen z.B. Magonov et al. [MAG97] oder Chen et al. [CHX02] haben eine Phasenverschiebung auf organischen Polymeren beobachtet und es zeigte sich, dass die Verschiebung vom Verhältnis r zwischen Amplitude A am Sollwert und A_0 des freischwingenden Cantilevers abhängt. Die effektive Kraft zwischen Probe und Sonde nimmt mit kleiner werdendem r und zunehmendem A_0 zu. Wird die Amplitude des Cantilevers konstant gehalten, so ist der Sinus des Phasenwinkels direkt proportional zur Änderung der Dissipation zwischen Probe und Spitze. Phasenbilder stellen demnach eine Dissipations-Karte der Oberfläche dar [CLE98]. Experimente zeigten, dass im repulsiven Bereich die Phase auf hartem Material wie Glimmer (Muskovit) viel kleiner ist, also weiter vom Sollwert bei Anregungsfrequenz f_0 entfernt, als auf weichen Oberflächen. Das bedeutet, dass im Verhältnis weiche Filme einen anderen Phasenkontrast zeigen als harte Oberflächen. Nach der Clevelandformel:

$$P_{\text{tipp}} = \frac{1}{2} \frac{kA^2\omega_o}{Q} \left[\left(\frac{A_0}{A} \right) \sin \varphi - 1 \right]$$

zeigen weiche Oberflächen eine größere Energiedissipation P_{tipp} als harte. Dabei ist k die Federkonstante, A die Amplitude des Cantilevers (in Wechselwirkung mit der Probe) und A_0 die Amplitude des freischwingenden Cantilevers. ω_0 ist die natürliche Resonanzfrequenz des Cantilevers, Q der Qualitätsfaktor und φ die Phase der Schwingung. Man kann allerdings nicht unterscheiden, ob die Domänen einfach tiefer liegen oder ob sie gegenüber der Cantileverspitze geringere repulsive Kräfte besitzen und somit ein tieferes Eindringen in den Film ermöglichen. Die Kurven der Energiedissipation und der Phasenlage gegenüber der Amplitude A_0 verlaufen im attraktiven Bereich für harte und weiche Materialien nach Chen et al. nahezu deckungsgleich [CHX02], so dass hieraus keine weiteren Informationen abgeleitet werden könnten. Im attraktiven AFM-Phasenbild erkennt man allerdings, dass z.B. die Umgebung um eine Domäne herum einen Phasenwert besitzt, der weiter von der Phase bei f_0 zu höheren Werten entfernt ist als der der Domäne. Die Domäne ist also weicher (Cleveland Formel) und liegt entweder höher oder weist größere attraktive Kräfte auf die Spitze auf. Phaseninformationen sind ein wichtiges Werkzeug zur Beschreibung von weichen Oberflächen, die im Topographie-Modus oft als homogene Fläche abgebildet werden. Phasengrenzen, unterschiedliche Domänen und unterschiedlich attraktive oder repulsive Kräfte von terminalen Gruppen im Bezug auf die Spitze (hängt auch stark vom verwendeten Cantilevermaterial ab) können qualitativ bewertet werden.

2.4.9 *Lateralkraftmikroskopie (LFM)*

„Wenn bei der Contact Mode AFM die Spitze während des Rasterns mit der Oberfläche in Kontakt ist, treten auch Scherkräfte auf, die zu einer Torsion des Federhebels führen. Daher wird häufig auch der Ausdruck „*Lateral Force Microscopy*“ (LFM) verwendet. Diese Kräfte können dazu genutzt werden, die Reibung zwischen Spitze und Probe zu messen. In der Praxis können solche Kräfte mit üblichen AFM-Geräten ermittelt werden, wobei ein vierfach geteilter Fotodetektor genutzt wird, um Auslenkung und Torsion des Federhebels gleichzeitig aufzuzeichnen (siehe auch Abb. 2.10). Auf diese Art können Topographie- und Reibungsbilder simultan aufgenommen werden. Das eröffnet die Möglichkeit, materialspezifische Informationen (Reibung) einzelnen Strukturmerkmalen in den Topographiebildern zuzuordnen. Dies ist vor allem für die Forschung im Bereich der Tribologie von Interesse [MAT87], [MYO91], [KRI91], [OVE94], kann aber auch zur Erleichterung der Interpretation von Topographiebildern genutzt werden. Das Prinzip der LFM wurde auch in einer weiteren Entwicklung, der „*Chemical Force Microscopy*“ (**CFM**) genutzt [FRB94]. Bei dieser Methode wird eine chemisch modifizierte Spitze verwendet, die gegenüber unterschiedlichen chemischen Oberflächenzusammensetzungen sensitiv ist. Auf diese Art konnte Bildkontrast durch Änderung der Adhäsion (und damit auch der Reibung) zwischen Spitze und Probe erzeugt werden. Krottil et al. [KRO99] haben die „dynamische Reibungskraftmikroskopie“ (**DFFM**) als eine Kombination der Reibungskraftmikroskopie mit Lock-in-Techniken vorgestellt. Am Beispiel verschiedener Polymersysteme gelang es ihnen damit, Reibungskräfte aus qualitativen Reibungskontrasten quantitativ abzuleiten. „*Young's Modulus Microscopy*“ (**YMM**): Neben AFM-Messungen im konventionellen quasi-statischen DC-Modus sind auch solche im dynamischen AC-Modus, und dennoch im Kontakt-Modus, möglich. Dieses Verfahren wurde von Maivald et al. [MAV91] vorgestellt. Dabei wird die Probenposition mit einer bestimmten Amplitude A moduliert, was zur Folge hat, dass auch die Spitzenposition mit einer bestimmten Amplitude A' moduliert wird. Wegen der Deformation der Probe durch die Auflagekraft der Spitze ist A' allerdings kleiner als A. Nur bei einer absolut steifen Probe wäre A' gleich A. Daher ist der Unterschied zwischen den beiden Werten ein Maß für die Elastizität der Probe. Diese Methode wurde erfolgreich eingesetzt, um z.B. Kohlenstofffasern in einer Polymermatrix abzubilden [MAV91], (aus [FRI03]).

2.4.9.1 *Reibung im makroskopischen Maßstab*

Als Reibung bezeichnet man eine auszuübende Kraft, wenn zwei sich berührende Körper gegeneinander verschoben werden. Für die AFM können die Kontaktflächen als mikroskopisch korrigiert angenommen werden. Daher sind entstehende Reibungskräfte nur auf einen Teil der beteiligten Oberflächen beschränkt. Mit zunehmender Auflagekraft²⁷ des Cantilevers wird die Kontaktfläche größer und ebenso die Reibungskraft.

Normalkraft F_N und die zu überwindenden Reibungskraft F_R verhalten sich näherungsweise linear:

$$F_R = \mu F_N$$

mit μ als Reibungskoeffizienten²⁸, der direkt von den Oberflächenenergien und Grenzflächenenergien abhängt. Als dimensionslose Größe liegt er zwischen 0,01 und 1 liegt.

2.4.9.2 *Reibung auf atomarer Ebene*

Auf atomarer Ebene können Materialunterschiede aufgrund von adsorbierten Filmen, Kontaminationen oder oxidischen Veränderungen die Reibungskräfte oft deutlich verändern. Diese Veränderungen bedingen auch unterschiedliche Oberflächenenergien die gezielt mittels Lateralkraftmikroskopie (LFM) orts aufgelöst untersucht werden können.

2.4.9.3 *Das LFM-Signal*

Die LFM wird durch zwei Effekte bestimmt, die beide eine Torsion des Cantilevers bewirken. Zum einen die Topographie an sich, zum anderen die physikalischen Oberflächeneigenschaften der Probe und deren Wechselwirkung mit der Sondenspitze (siehe Abb. 2.22).

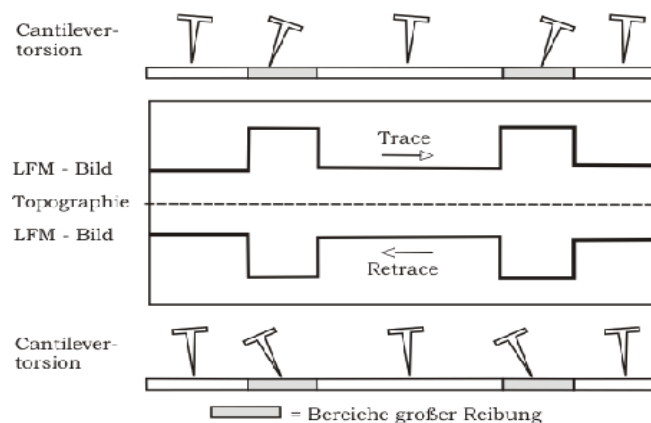


Abb. 2.22: LF-Signals einer Probe ohne Topographie-, aber Materialunterschieden. Die dunklen Bereiche kennzeichnen Zonen mit höherem Reibungskoeffizienten.

Eine Unterscheidung zwischen beiden Effekten ist aus dem LFM-Signal nicht möglich, ob

²⁷ Es kommt zunächst zur elastischen, später zur plastischen Verformung.

²⁸ Man unterscheidet zwischen der Haftreibung und der Gleitreibung. Für die meisten Grenzflächen gilt, dass der Haftreibungskoeffizient größer ist als der Gleitreibungskoeffizient.

unterschiedliche Reibungskoeffizienten oder die Topografie der Probe detektiert wurde (siehe Abb. 2.23).

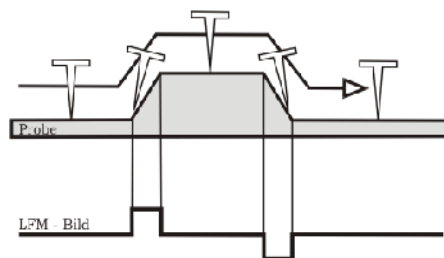


Abb. 2.23: Cantilevertorsion an Stufenkanten.

Ebenso wie bei der AFM sollte das LF-Signal für beide „trace/retrace“ Richtung aufgezeichnet werden. Aus den entsprechenden Informationen lassen sich Bereiche der Oberfläche mit deutlichem Materialkontrast unterscheiden, da sie für beide Richtungen als invertierte Höhendarstellung erscheinen. Topographische Strukturmerkmale werden normal dargestellt. Intuitiv würde man annehmen, dass einfache Federbalken auf Lateralkräfte sensibler reagieren als V-förmige. Manche Literaturen werten die Empfindlichkeit von normalen Federbalken gegenüber V-förmigen um den Faktor 10 höher [BAS92].

2.5 Der Scanner

Im Folgenden wird die Bedeutung des Scanners bezüglich Aufbau, Arbeitsweise und Positionierung näher betrachtet.

2.5.1 Piezomaterialien²⁹

Die heutzutage in handelsüblichen Rastersondenmikroskopen verwendeten Scanner bestehen aus piezoelektrischen Keramiken meist Blei-Zirkon-Titanat (PZT) oder Bariumtitanat. Durch Anlegen einer Spannung lässt sich eine definierte Expansion oder Kontraktion des Kristalls erreichen wobei das Piezomodul im Bereich von 10^{-10} m/V liegt. Durch diesen reziproken piezoelektrischen Effekt wird die exakte Positionierung einer Sonde in atomaren Maßstäben erst möglich. Blei-Zirkon-Titanat kristallisiert in der Perowskit Kristallstruktur; unterhalb der piezoelektrischen Curietemperatur bildet sich durch Verzerrungen der idealen Perowskit-Struktur ein Dipolmoment aus. Bei diesen keramischen Piezoelementen sind die internen Dipole nach dem Sinterprozess noch ungeordnet, weshalb sich keine piezoelektrischen Eigenschaften zeigen. Die „Weiss’schen“ Bezirke oder Domänen besitzen eine willkürliche räumliche Orientierung und heben sich gegenseitig auf. Eine deutlich messbare piezo-

²⁹ Zur Entdeckung: Im Jahre 1703 spekuliert man, beobachteten Holländer einen aus Ostindien von Ceylon kommenden, Edelstein, welcher die Eigenschaft besaß, dass er die „Turff-Asche“ (Torf-Asche) auf der heißen oder glühenden „Turff-Kohle“ wie ein Magnet das Eisen an sich zog, aber diese Asche zu gleicher Zeit wieder von sich stieß. Ab diesem Zeitpunkt wurde der Turmalin in Holland „Asantrekker“ genannt. Turmalin ist ein komplexes Borsilikat und an ihm war der so genannte pyroelektrische Effekt entdeckt worden. In den folgenden Untersuchungen dieses Effekts konnten die Holländer mit kräftigen Schlägen dem Turmalin elektrische Funken entlocken. Turmalin ist nicht nur pyroelektrisch sondern auch piezoelektrisch. Bei Deformation solcher Kristalle werden elektrische Ladungen frei (piezoelektrischer Effekt). Reziprok dazu, wird also an einen solchen Kristall eine elektrische Spannung angelegt, verformt er sich (reziproker piezoelektrischer Effekt). Offiziell wurde der Piezoeffekt im Jahre 1880 von den Brüdern Jacques und Pierre Curie entdeckt.

elektrische Eigenschaft lässt sich erst durch Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes aufprägen (einige 10^6 V/m), während das Material bis knapp unter die Curie-Temperatur erwärmt wird, ~ 473 K [KUC89]. Nach dem Abkühlen bleibt dieser Zustand erhalten (remanente Polarisation), und erst dann kann sich die Keramik infolge angelegter Spannung verformen. Das Drehen der „Weiss’schen“ Bezirke durch die Polarisation führt zu leichten Verzerrungen im Material sowie einer makroskopischen Längenzunahme in Polarisationsrichtung.

2.5.2 Aufbau eines Scanners

Gegenwärtig arbeiten kommerzielle SPM-Geräte auf Basis von „Röhrchenscannern“ (Abb. 2.24).

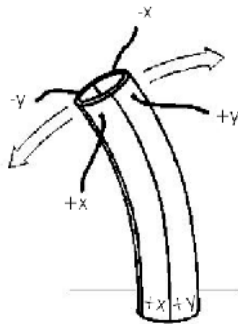


Abb. 2.24: Schematische Darstellung eines Röhrchenscanners [HOW93].

Einzelne gegenüberliegende Elektroden sind auf einem piezokeramischen Röhrchen so beschaltet, dass je nach Vorzeichen der angelegten Spannung eine Ausdehnung oder Kontraktion des Piezos bewirkt wird. Dabei sind die Elektrodenflächen zweigeteilt. Vier außen liegende und eine innen liegende Elektrode ermöglichen die Bewegung in x- und y-Richtung und bilden die Scannereinheit. Eine weitere innen liegende Elektrode ist mit einer gleich großen außen liegenden Elektrode so geschaltet, dass bei angelegter Spannung eine z-Bewegung resultiert. Aufgrund dieser einfachen Konstruktionsweise muss man beachten, dass die Bewegung nicht in einer Ebene, sondern auf dem Ausschnitt einer Kugeloberfläche stattfindet. Die laterale Bewegung ist demnach abhängig von der Größe, der Länge und des Gewichtes des Scanners. Maximale Auslenkungen bis $1000\mu\text{m}$ lateral und bis $10\mu\text{m}$ vertikal sind in handelsüblichen Systemen realisiert. Die sog. schnelle Scanrichtung liegt (Abb. 2.25) in der horizontalen Richtung, wobei die Datenerfassung nur jeweils für die Hin- oder Rückrichtung („Trace“-„Retrace“) stattfindet.

Dieses Verfahren vermindert den Einfluss verschiedener Effekte, wie Drift, Scannerhysteresen oder Kriecheffekte auf die Abbildungseigenschaften und verringert zudem die Datenmenge. Orthogonal zur schnellen Scanrichtung liegt die langsame Scanrichtung³⁰.

Die Bilder für die Hin- und Rückrichtung bestehen so aus zueinander parallelen Linien. Typische Aufnahmegeschwindigkeiten für die SPM liegen bei 0,1-10 Linien pro Sekunde.

³⁰ In Realität bilden die „Trace“- und „Retrace“- Linien ein Zickzack-Muster aus, wobei jedes Ende einer Linie identisch mit dem Anfang der nächsten ist. In einer Scanrichtung liegen die Zeilen parallel zur Bildkante, in der anderen liegen die Zeilen quasi-parallel zueinander, sind aber um ein Pixel zur oberen Bildkante verkippt.

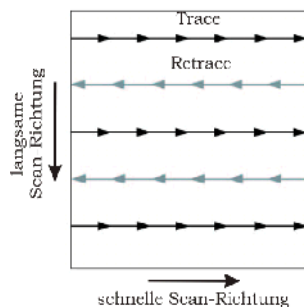


Abb. 2.25: Trace-Retrace.

Heutzutage allerdings, besteht ein gesteigertes Verlangen an sog. Video-SPM-Messungen. Verlangt werden Filmsequenzen von z.B. Wachstums- oder Diffusionsprozessen mit Bildwiederholfräquenzen von 5-100Hz. Eine Voraussetzung für solch hohe Aufnahmeffrequenzen ist ein äüßerst stabil funktionierender Scanner. Dies gilt sowohl für STM- [TAN06] als auch für AFM-Messungen. Dennoch übertragen sich Schwingungen vom Halter auf die Sonde und erzeugen lokal Resonanzen, die durchaus einen negativen Beitrag zur Aufnahmequalität leisten [RAB07]. Neuerdings werden die Scanner nicht mehr mit einem Piezoröhrchen aufgebaut, sondern mehrere piezokeramische Stellelemente werden so über Kreuz um die Sonde montiert (sog. Stack-Scanner), dass laterale und vertikale Bewegungen ermöglicht werden. Der Vorteil, dass ein Verbiegen des Piezoröhrchens über einen langen Hebel und die mögliche Resonanzkatastrophe entfällt, führte zur Entwicklung des Video-SPMs mit Bildwiederholffrequenz von bis zu 1000 Hz [ROS05], [HAN06], [PIC07]. Das größte Problem des Scannens mit hohen Frequenzen ist die Datenerfassung. Bei Bildgrößen von 256•256 Pixeln, Höheninformation in Form von 256 Graustufen und Wiederholffrequenzen von 50 Hz, entspricht das Datenpaket, welches verarbeitet werden muss, in etwa 840 Mio. Datenpunkten pro Sekunde. Dies lässt sich nur mit leistungsfähiger Hardware realisieren. (Doch dem Moor'schen³¹ Gesetz folgend wird sich dieses Problem in sehr naher Zukunft von ganz alleine lösen.)

2.5.3 *Alterungsprozess eines Piezos*

Anhand des Herstellungsprozesses der Piezokeramik stellt man fest, dass die dauerhafte Ausrichtung der Kristallite innerhalb der Keramik eine kritische Komponente ist, da sich die Keramik in einem metastabilen Zustand befindet. So ist die Wahrscheinlichkeit zur Reorganisation der Dipole, d.h. sich wieder zufällig anzuordnen, so groß, dass sie langsam und bei Raumtemperatur stattfindet. Unter häufiger Verwendung wird die Polarisierung dagegen noch erhöht³² (siehe Abb. 2.26).

31 Moor, Gordon, einer der Gründer der Firma Intel veröffentlichte 1965 eine Prognose, nach der sich die Transistorzahl innerhalb eines Prozessors alle 2 Jahre verdoppeln wird. Diese als Moor'sches Gesetz bekannt gewordene Prognose hat bis heute Bestand.

32 Betreibt man den Scanner längere Zeit bei maximaler Auslenkung und hoher Scangeschwindigkeit, so bleibt die volle Funktionalität erhalten.

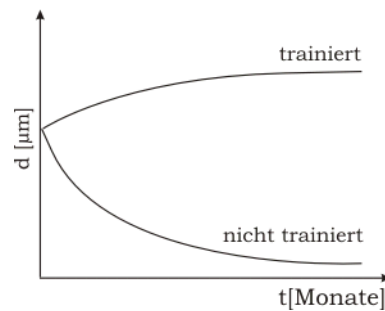


Abb. 2.26: Alterung einer Piezokeramik ([HOW93]).

Demnach weist nur ein häufig genutzter Piezoscanner eine definierte Auslenkung d auf, also kann ein selten verwendeter Piezoscanner Nichtlinearitäten innerhalb seiner Bewegungsmuster aufzeigen, die Messergebnisse verfälschen. Ebenso sollte der Piezo keinen Temperaturen nahe der Curie-Temperatur oder darüber ausgesetzt werden.

2.5.4 Abweichung der Piezoauslenkung vom linearen Verhalten

- Nichtlinearitäten

In Realität ist die Längenänderung der piezoelektrischen Keramik in Abhängigkeit zur angelegten Spannung nur annähernd linear. Diese bewirkt ein ungleichmäßiges ansteuern von lateralen oder axialen Messpunkten. Dabei kann die relative Ausdehnungsänderungen zwischen 5% und 20% betragen [HOW93].

- Hystereseeffekte

Die Längenänderung piezoelektrischer Materialien verhält sich beim Ausdehnen nicht reziprok zur Kontraktion. Als Folge fährt der Scanner während seiner Auslenkung auf dem Hinweg („trace“) einer Zeile andere Punkte ab als auf dem Rückweg („retrace“) der Zeile. Als Konzept zur Reduktion dieser Hystereseeffekte beginnen alle Zeilen zur Datenaufzeichnung immer an der selben Bildkante.

- Scannerkriechen

Eine an eine Piezokeramik angelegte Spannung löst unterschiedliche Prozesse aus, die in zwei Schritten vollzogen werden. Im ersten Schritt erfolgen 80-99% der Bewegung innerhalb einer Millisekunde. Im zweiten und sehr viel langsameren Schritt kriecht der Scannerpiezo. Innerhalb der Aufnahmen zeigen sich zu Beginn der Messung oder an z.B. hohen Stufenkanten wegen der großen Spannungsänderung starke bogenförmige Verzerrungen, umso stärker je schneller die Lateralbewegung des Scanners ist.

- Bewegungskopplung

Die Auslenkung eines Scanners in einem kartesischen Koordinatensystems kann nicht voneinander unabhängig geschehen. Aufgrund der Nähe der Piezoelemente zueinander kommt es zum „Übersprechen“ der Potenziale.

2.5.5 *Korrektur der Scannerbewegung*

Alle bislang beschriebenen Störungen stellen einen hohen Anspruch an die Scannerkalibrierung. Physikalische Einstellungen erfolgen durch Messungen an periodischen Strukturen mit bekannten Dimensionen an lithografisch hergestellten Eichstrukturen. Ebenso können diese Daten zur Softwarekorrektur genutzt werden.

2.5.5.1 *Softwarekorrektur*

Einige Systeme legen für bestimmte Punkte korrigierte Spannungswerte in eine Tabelle ab und erhalten durch Interpolation die korrigierten Positionen. Diese Softwarekorrekturen können ohne großen apparativen Aufwand relativ einfach implementiert werden und sind daher sehr preisgünstig. Die Korrekturparameter werden aus einem Vergleich der Istwerte einer Aufnahme eines „Grids“ mit den Sollwerten erhalten und in Kalibrationsroutinen eingesetzt, die die Spannungen innerhalb der Piezoansteuerung so korrigieren, dass eine korrekte Positionierung des Piezoscanners erfolgen kann. Dennoch existiert immer eine gewisse Nichtlinearität aufgrund dynamischer Prozesse während der Messung. Daher werden zur Minimierung der Fehler die Messungen stets an einer Sondenposition mit gleicher Scannerauslenkung erfolgen.

2.5.5.2 *Hardwarekorrektur*

Bei der Hardwarekalibrierung wird die Ist-Position des Scanners durch weiterer Piezoelemente [HUE94], mit Messstreifen oder interferometrisch mittels Laser ermittelt [RII89], [YOS91] („Close Loop“-Scanner). Diese Daten fließen in den Regelkreis als Korrekturparameter der Piezoaulenkung in Echtzeit ein. Bei diesem Verfahren kommt es zu Abweichungen von weniger als 1% der absoluten Scannerbewegung. Gerade bei molekular oder atomar aufgelösten Aufnahmen kann eine Pposition exakt und reproduzierbar angefahren werden, wie es auch für nanolithographische Anwendungen verlangt wird. Dabei reduziert sich aber die Scangeschwindigkeit deutlich, da die zusätzlichen Daten erst einmal von der Scannersteuerung prozessiert werden müssen. Als zusätzlicher Hardwareaufwand stellt die Hardwarekalibrierung natürlich auch einen zusätzlichen Kostenfaktor dar.

2.5.6 *Schwingungsentkopplung*

Durch Schwingungen resultieren Pixelrauschen oder periodisch auftretende Strukturen in den Aufnahmen. Diese Artefakte lassen sich durch Variation der Regelparameter wie Scangeschwindigkeit, Bildrotation und Scangröße, integrale/proportionale Anteile des Regelkreises und Vorverstärkung im Low Noise Amplifier (LNA) verändern. Strukturen innerhalb der Aufnahme sollten sich dabei nicht signifikant mit diesen Parametern ändern, dann geben sie die Topographie der Probenoberfläche korrekt wieder. Zur Eliminierung dieser störenden Schwingungen muss eine entsprechende Entkopplung des Systems von der Umgebung realisiert werden. Im Experiment konnte durch den Einsatz einer Schwingungsisolations-

kammer der Einfluss niederfrequenter und hochfrequenter Schwingungsanteile zumindest reduziert werden. Im Vorfeld der Einrichtung eines AFM-Messplatzes muss der zukünftige Standort bewusst gewählt sein. Insbesondere für Messungen im Bereich molekularer und atomarer Dimensionen ist es zwingend erforderlich das SPM im Kellerbereich eines Gebäudes zu betreiben, um störende Gebäudeschwingungen zu minimieren. Die Schwingungsisolierung im höher höherfrequenten Spektrum kann grundsätzlich durch aktive oder passive Dämpfungsmechanismen [WIE94] gewährleistet werden (aus [Fri03]) .

2.5.7 *Thermische/mechanische Drift*

Thermisch oder mechanisch ausgelöste Bewegungen von Scanner und/oder Probe lösen laterale Drifts aus und führen zu verzerrten Aufnahmen. Sie können durch die Veränderung der Scanparameter, wie Rastergeschwindigkeit oder Rasterwinkel, und durch den Vergleich von „Aufwärts“- und „Abwärts“-Rastern erkannt werden. Bei hochauflösenden Messungen kann thermische Drift durch hohe Rastergeschwindigkeiten reduziert werden. Im Mikrometerraßstab ist Drift normalerweise kein großes Problem (aus [Fri03]).

2.6 *Artefakte*

Die nachfolgend besprochenen Artefakte tauchen in der Regel bei fast jeder Messung auf. Deshalb ist das Vermögen zur Interpretation und resultierend daraus eine Korrektur der erhaltenen Daten wichtig. Die durch das Rasterkraftmikroskop erhaltenen Daten entsprechen stets einer Faltung der Topographie und der Geometrie der Sonde. Daher ist der Zustand der Sonde im Faltungsintegral eine nicht zu unterschätzende Größe.

2.6.1 *Kantenartefakte*

Eine Höhenänderung die am Bildrand als Anstieg bzw. Abfallen der Höhe zu sehen ist (Abb. 2.27) resultiert aus der Richtungsänderung am Anfang und am Ende jeder Zeile. Dort dreht sich die Sonde aufgrund von Reibungskräften um den Federbalken herum jeweils in eine andere Richtung. Die resultierende Höhenänderung des Federbalkens zeigt sich an den Bildrändern als Anstieg bzw. Abfallen der Höhe (Abb. 2.27).



Abb. 2.27: Höhenänderung des Cantilevers bei Scanrichtungswechsel.

Sie ist um so ausgeprägter, je höher die Scangeschwindigkeit oder je stärker die Reibungskraft auf einer entsprechenden Oberfläche ist. Dieses Artefakt kann dadurch vermieden werden, indem ein etwas größerer Scanbereich gewählt wird, als der den man abbilden möchte („overscan“-Funktion). Das PicoSPM®-Messprogramm bietet ein solches Feature und zeichnet nur die Daten auf, die zuvor in einem Fenster markiert worden sind.

2.6.2 Spitzenartefakte

„Die meisten Spitzenartefakte kommen dadurch zustande, dass die Spitzengeometrie ein perfektes Abtasten der Oberfläche mit dem Apex nicht erlaubt, besonders dann, wenn Proben im Nanometer- und Mikrometermaßstab untersucht werden. Das kann beispielsweise der Fall sein, wenn steile Kanten, enge Gräben oder Löcher untersucht werden sollen. Dann wird die beobachtete Steigung einer Kante oder die Tiefe eines Loches von der Abtastspitze verfälscht. Objekte, die schärfer sind als die Spitze (z.B. Nadelkristalle, die aus der Probenoberfläche herausragen), erzeugen ein Bild von der Spitze. Bei Verwendung von pyramidenförmigen Siliziumnitridspitzen werden dann im Bild Pyramidenstrukturen beobachtet, die perfekt parallel zur Abtastspitze ausgerichtet sind, wodurch dieses Artefakt auch relativ leicht erkannt werden kann. Weitere Artefaktquellen sind Mehrfachspitzen und asymmetrische Spitzen. Mehrfachspitzen erzeugen mehrere Bilder einer einzelnen Struktur, asymmetrische Spitzen führen zu einer richtungsabhängigen Auflösung. Letzteres Artefakt kann durch Vergleich von Bildern, die bei unterschiedlichen Rasterorientierungen aufgenommen wurden, erkannt oder minimiert werden. Stumpfe Spitzen verschlechtern die Bildauflösung und führen häufig zu charakteristischen abgerundeten Strukturen, die den stumpfen Apex der Spitze wiedergeben. Die Ausrichtungen der abgetasteten Strukturen verlaufen parallel zueinander. Wenn derartige Beobachtungen gemacht werden, muss man bei der Interpretation der erhaltenen Daten besonders vorsichtig sein und möglichst viele Bilder, die unter verschiedenen Bedingungen aufgenommen wurden, miteinander vergleichen oder weitere Analysetechniken, wie Spitzendilatation, in die Interpretation einbeziehen“ (entnommen aus [FRI03]).

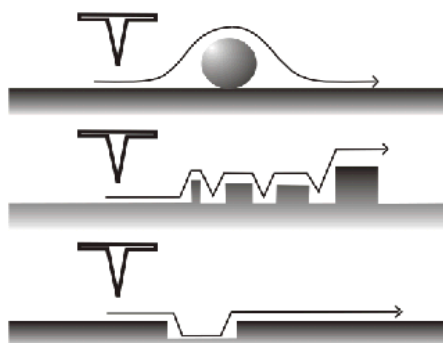


Abb. 2.28: Spitzenartefakte

Während eines Scans Abb. 2.28 folgt der Cantilever der Probenoberfläche durch Stufen und Gräben. Das resultierende Bild zeigt aufgrund der begrenzt spitzen Geometrie des Apex die Faltung der Spitzengeometrie mit der Topographie der Probenoberfläche. Berührt der Cantilever eine Stufenkante kann abhängig vom Öffnungswinkel der verwendeten Spitze nur eine relative Höhenänderung detektiert werden. Sind periodische Strukturen zu schmal oder liegen die Dimensionen der Abstände innerhalb der geometrischen Ausdehnung der Spitze, wie die Erhebungen in Abb. 2.28 Mitte, so werden auch die Ergebnisse der Höhenmessung verfälscht. Hier kann die Cantileverspitze nicht zwischen den Stufen bis zum Grund dringen und so werden z.B. bei quadratisch pyramidalen Spitzen kleinste Erhebungen oder Löcher rechtwinkelig dargestellt. Eine korrekte Wiedergabe der Topographie erfolgt nur dann, wenn die Strukturelemente auf der Oberfläche klein gegenüber den Dimensionen des Apex sind.

Als Faustregel gilt: Liegen die Größen der zu untersuchenden Strukturen im 100 nm-

Bereich, dann sollte eine Sonde mit max. 10 nm Spitzendurchmesser adäquate Topographieinformationen liefern. Auch kontaminierte Spitzen, gerade bei der Messung von weichen Materialien, zeigen Abbildungsartefakte. Dies führt bei Tapping und non-contact Mode-Messungen zu Veränderungen im Schwingungsverhalten der Spitze, zum anderen verändern sich die Abbildungseigenschaften aufgrund einer veränderten Spitzengeometrie drastisch.

Im Topographiebild der Abb. 2.29 erkennt man eine regelmäßige Anordnung von trigonalen Flächenelementen, die durch Faltung der Spitzengeometrie (abgebrochene, trigonale Pyramide) mit der Topographie der Probe entstanden sind. Dies entspricht natürlich nicht der wahren Geometrie der Probe, sondern ist nur das Abbild einer „abgebrochen“ AFM-Spitze an den Terrassen einer Polymeroberfläche. Anhand der Größe der Strukturen lässt sich auf die Breite der neu entstandenen Spitze zurückschließen, in diesem Fall etwa 200 nm Kantenlänge.

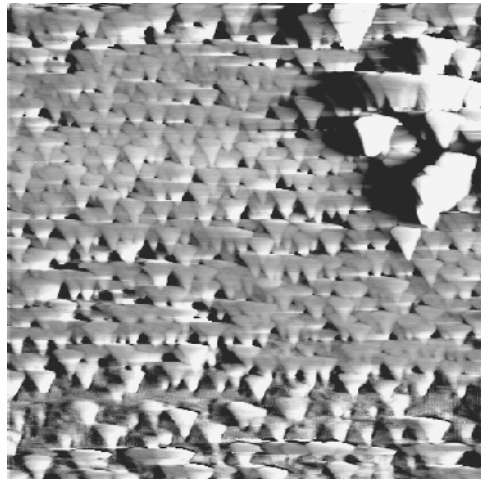


Abb. 2.29: AFM-Aufnahme der Oberflächentopographie einer Kautschukprobe. Faltung der Geometrie einer abgebrochenen Spitze mit der Oberflächentopographie. Bildgröße $4,9\ \mu\text{m} \cdot 4,9\ \mu\text{m}$.

2.6.3 Einfluss der Scangeschwindigkeit

Abb. 2.30 zeigt zwei Aufnahmen, die mit verschiedenen Scangeschwindigkeiten aufgezeichnet wurden. Gerade bei kleinen Bildern muss die Scangeschwindigkeit entsprechend hoch gewählt sein, um thermische und mechanische Drifterscheinungen kompensieren zu können. Man muss den gesunden Mittelweg finden zwischen Scangeschwindigkeit und Reaktion des Regelkreises, um auch bei weichen Proben eine Zerstörung der Oberfläche zu verhindern. Im gewählten Beispiel handelt es sich um einen sehr kleinen Scanbereich, $1500\text{nm} \cdot 1500\text{ nm}$. Die Scangeschwindigkeit lag bei 1 l/s (links) und 10 l/s rechts (l/s = lines per second).

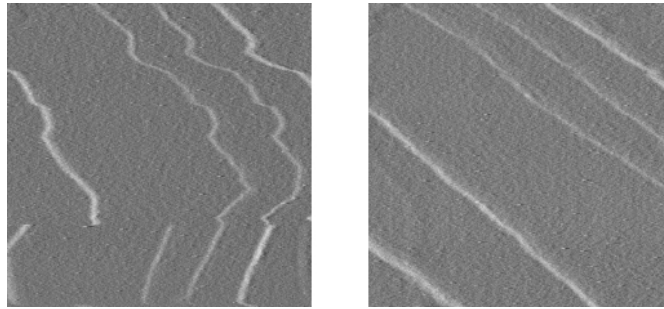


Abb. 2.30: AFM-Amplitudenbild von Graphitstufen. Einfluss von Drift: Minimierung durch Wahl der Scanparameter.

2.6.4 Feedback-Einstellung

Die Topographie-Aufnahmen einer wachsbeschichteten Silizium-Probe in Abb. 2.31 veranschaulichen die Abhängigkeit der Qualität von der Einstellung des Feedback-Parameters ($I_{\text{integral}}/P_{\text{proportional}}$ -gain). Während zu niedrig eingestellte Regelparameter die Struktur im Topographiebild unscharf erscheinen lassen (rechts), wird bei zu großen Parametern das Topographiesignal von einer Schwingung überlagert (links, markiert mit weißem Abstandsbalken), die durch Resonanzeffekte innerhalb des Steuerkreises ausgelöst werden, wobei sie auch lediglich nur an steilen Stufenkanten beobachtet werden kann. Weitere Effekte von zu langsam eingestellten Feedback-Schleifen zeigen die Ausbildung von Schattenwürfen an scharf abgegrenzten Strukturen. Es werden nicht reale und übersteigerte Höhenwerte nach Zurückziehen des Scanners bzw. zu geringe nach Ausfahren des Scanners registriert. Die mittlere Abbildung in Abb. 2.31 stellt einen Kompromiss in den Einstellungen der Feedback-Parameter dar.

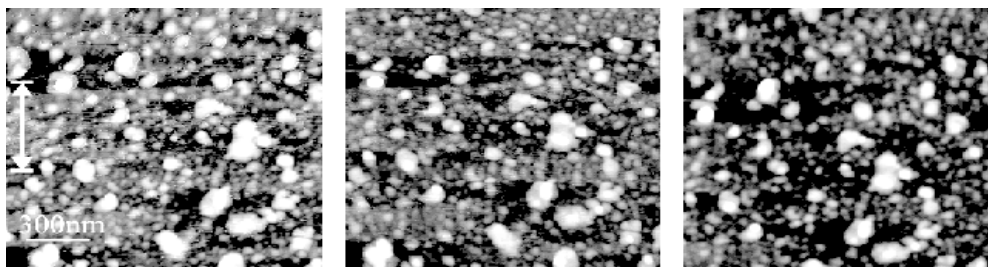


Abb. 2.31: AFM-Aufnahmen von Abbildungsartefakten auf einer wachsbeschichteten Siliziumprobe bei ungenauer Feedback-Einstellung.

2.6.5 „Glitches“

Ausgelöst durch Schallwellen oder mechanischem Kontakt mit dem AFM werden häufig bei großen Höhendifferenzen zu meist hellen Störungslinien beobachtet, an denen die Regel-elektronik dem Oberflächenprofil der Probe nicht folgen kann. Diese kurzzeitigen Störimpulse (engl.: „glitches“) treten spontan auf und sind größtenteils mechanisch ausgelöst. Da es sich meist nur um einzelne Zeilen oder Abschnitte einer Zeile handelt, kann bei einer Nachbearbeitung des Bildes diese Störung eliminiert werden (Abb. 2.32).

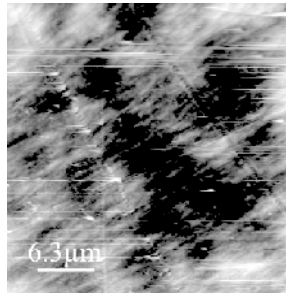


Abb. 2.32: "Glitches".

2.6.6 Deformation der Probenoberfläche

Bei Kontakt- und auch Dynamischer-AFM kommt es immer wieder vor, dass die Probenoberfläche und damit kleinste Strukturen deformiert werden. Abhängig von der Oberflächenhärte kommt es Anfangs zu elastischer und mit steigender Auflagekraft dann zu inelastischer Verformung. Während sich Graphitoberflächen oder Polymerfilme weitgehend elastisch verhalten, zeigt z.B. die Goldoberfläche eine inelastische Deformation. Wie schon erwähnt tritt unter Atmosphärenbedingungen dieser Effekt verstärkt auf, da hier die Kapillarkräfte eines Flüssigkeitsfilms eine beliebige Reduktion der Spitze/Probe-Wechselwirkungskraft nicht zulassen.

2.6.7 Allgemeines zur Auflösungsbegrenzung

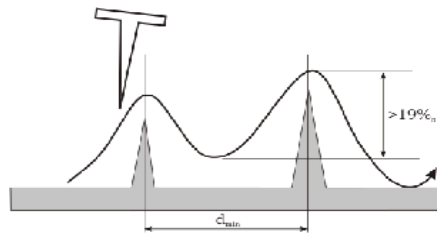


Abb. 2.33: Das Rayleigh-Kriterium [HOW93] bezeichnet den Mindestabstand d_{min} zweier Strukturen den sie einnehmen müssen, um als getrennt erkannt werden zu können.

Das „Rayleigh-Kriterium“ (siehe Abb. 2.33) für zwei nebeneinander liegende Strukturelemente in der AFM wird bestimmt durch den Öffnungswinkel des Apex, Anzahl der Messpunkte und sämtliche Artefakte. Für die SPM bedeutet dass die zwischen zwei benachbarten Strukturen im Abstand d_{min} gemessene Höhe um mindestens 20% niedriger sein muss als die Höhe der Erhebungen, damit sie noch voneinander getrennt werden können [HOW93].

Kapitel 3) *Eigenschaften von Wachsen und Paraffinen*

3.1 *Bestandteile des epikutikularen Wachses am Beispiel des Weizens (Triticum aestivum L., c.v. „Naturestar“)*

Die Mikromorphologie der epikutikularen Blattwachse des Weizens zeichnet sich durch ein dichtes Netzwerk von Schuppen aus. Die Größe an der Basis der Schuppen kann einige μm betragen, ebenso kann die Höhe zwischen 0,5 μm und einigen μm variieren. Ein REM-Bild einer typischen Weizenblattoberfläche ist in Abb. 3.1 gezeigt.

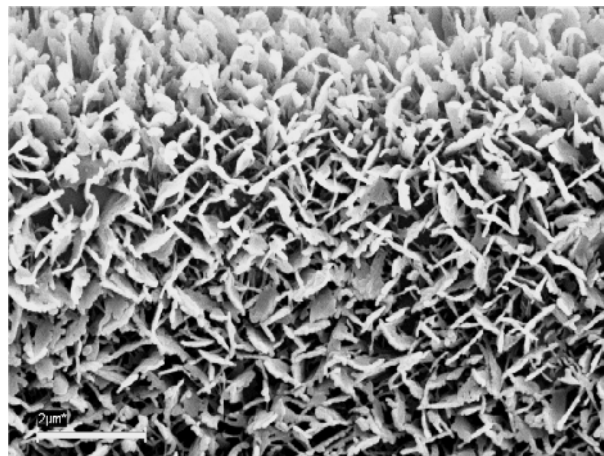


Abb. 3.1: REM Aufnahme einer Weizenblattoberfläche [KOC05].

Um sich eine genaue Vorstellung der Dimensionen einer epikutikularen Wachsschicht auf einer Weizenblattoberfläche machen zu können, wurde ein Teil der Wachse bis auf die Kutikula hinunter entfernt, so dass Wachsschicht und Kutikula gleichzeitig abgebildet werden können. Die Wachsschicht in Abb. 3.2 hat den Kontakt zur Kutikula verloren, dadurch erkennt man die Basalfläche der Wachsschuppen. Sie sind auf einer mit Hohlräumen durchzogenen Matrix angeordnet.

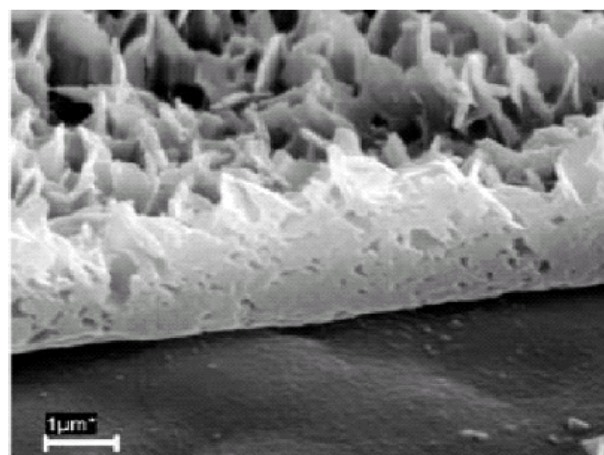


Abb. 3.2: Basalfläche von Schuppen auf der Kutikula eines Weizenblattes [KOC05].

Eine wichtige Frage zum Wachstum von Schuppen ist hier ersichtlich. Wachsen die Schuppen auf einer amorphen oder kristallinen Wachsmatrix auf oder haben sie direkten Kontakt

zur Kutikula? Diese könnte dann z.B. durch einen Templateffekt das Wachstum der Schuppen steuern. Die Matrix wäre in diesem Fall durch Erosion der Schuppen entstanden oder sie besteht aus nicht kristallisierten, organischen Komponenten. Diese biologische Fragestellung gilt es im Rahmen dieser Arbeit mit physikalisch-chemischen Mitteln und Methoden zu untersuchen. Dass es zu keiner endgültigen Lösung kommen kann, ist aufgrund der Vielfalt der biologischen Systeme, der Wachsbiosynthese, der Transportvorgänge vom Ort der Synthese durch die Membranen, den Kristallisationsbedingungen auf den Blättern und vielen anderen Faktoren klar. Aber dennoch kann ein erster Blick auf die physikalischen Grundlagen des Kristallwachstums organischer Moleküle auf unterschiedlichen Oberflächen helfen, diese komplexe Fragestellung Schritt für Schritt zu verstehen.

Die chemischen Analysen der Kutikularwachse des Weizens sind am NEES-Institut durch Frau Prof. Dr. Kerstin Koch während ihrer Arbeiten an pflanzlichen Oberflächen entstanden. Hierbei konnten 89 m% der Wachskomponenten durch GCMS identifiziert werden. Als Hauptkomponente in der Mischung von Wachskomponenten in der kutikularen Wachsschicht von Weizen ist Octacosan-1-ol (C_{28}) identifiziert worden. Mit 66 m% ist diese Komponente auch maßgeblich für die Bildung der epikutularen Schuppen verantwortlich [KOC05]. Die restlichen Bestandteile im Weizenwachs sind weitere primäre Alkohole (Docosan-1-ol C_{22} , Tetracosan-1-ol C_{24} , Hexacosan-1-ol C_{26} , Heptacosan-1-ol C_{27} , Nonacosan-1-ol C_{29} , Triacontan-1-ol C_{30}), Alkane (Heptacosan C_{27} , Nonacosan C_{29} , Hentriacontan C_{31} , Tritriacontan C_{33}), Aliphatische Ester der Kettenlängen C_{44} - C_{50} , Carbonsäuren (Octacosansäure) und Beta-Amyrine.

Octacosan-1-ol (OC) ist ein primärer Alkohol $C_{28}H_{58}OH$ mit einem Molekulargewicht von 410,8 g/mol und einer Länge in der „all trans“-Konfiguration von 3,87 nm. Seine Synonyme sind n-Octacosanol, Octacosylalkohol, Clutylalkohol oder Montanylalkohol. Als Feststoff liegt OC in Form eines weißen, nicht riechenden Pulvers vor. Der Schmelzpunkt liegt bei 356 K, der Siedebereich liegt bei 473 K-523 K. Über andere physikalische Eigenschaften wie Dampfdruck, Zersetzungstemperatur oder Löslichkeit liegen bis dato keine Werte vor.

3.2 *Die Grundregeln der Selbstorganisation molekularer Adsorbate*

„In den verschiedenen Wissenschaftsdisziplinen werden verschiedene Phänomene unter dem Gesichtspunkt der Selbstorganisation zusammengeführt. Die Definitionen weichen dabei aber voneinander ab.

Chemie: Bezeichnung das spontane Entstehen von definierten Strukturen aus den Komponenten eines Systems durch nichtkovalente Kräfte (self-assembly™), z.B. in Flüssigkristallen, Micellen oder oszillierenden Reaktionen.

Biologie: Unter geeigneten Umweltbedingungen spontan und allein aufgrund der jeweiligen Moleküleigenschaften, d. h. ohne Wirkung äußerer Faktoren, erfolgende Bildung komplexer Strukturen, z.B. Proteinfaltung, Bildung von Lipiddoppelschichten, Morphogenese.

Physik: Spontanes Entstehen von neuen räumlichen und zeitlichen Strukturen in komplexen Systemen, das auf das kooperative Wirken von Teilsystemen zurückgeht, z.B. Ferromagnetismus, Konvektionszellen oder Adsorption, um nur einige zu nennen. In einem weitergehenden Sinne werden auch die verschiedenen Stufen der Evolution der Materie von der Entwicklung des Universums bis zur Bildung organischer Moleküle und zur Entstehung des Lebens als Verkettung elementarer Prozesse der Selbstorganisation verstanden.“

(aus [FOE02])

Zwei Arten der Selbstorganisation sind von Whitesides et al. beschrieben worden [WHS02]. Die statische Selbstorganisation betrifft Systeme im Gleichgewicht, die keine Energie abgeben. Zwar kann zum Aufbau der Struktur Energie nötig werden, doch ist die Struktur einmal gebildet, bleibt sie stabil. Bei der dynamischen Selbstorganisation hingegen erfolgt die Bildung von Strukturen oder Mustern unter Abgabe von Energie wie der Verlauf von Diffusionsprozessen oder oszillierender chemischer Reaktionen. Unter molekularer Selbstorganisation versteht man die spontane Assoziation von Molekülen unter Ausbildung stabiler, hochgeordneter Strukturen aufgrund schwacher, nichtkovalenter Bindungen. Die Stabilität der Strukturen basiert insbesondere auf der großen Anzahl der inter- und intramolekular realisierten nichtkovalenten Bindungen. Ihr Zustandekommen resultiert aus einem komplexen Zusammenspiel der verschiedensten attraktiven und repulsiven Wechselwirkungsanteile. Bei Ausbildung geordneter Aggregate werden zahlreiche Freiheitsgrade, insbesondere Translations- und Rotationsfreiheitsgrade, eingefroren. Hieraus resultiert eine Abnahme der Entropie des molekularen Systems. So ist die Entstehung geordneter, periodischer zwei- und dreidimensionaler Strukturen zunächst nicht begünstigt. Die Triebkraft zur Selbstorganisation ist vielmehr in der Verringerung der Freien Enthalpie G des molekularen Systems und im Zuwachs an Entropie in seiner Umgebung zu suchen (aus [HAM03]).

Nicht kovalente Wechselwirkungen:

Damit die Selbstorganisation von organischen Molekülen möglich wird, müssen die Bindungen zwischen Molekülen schwächer sein als die kovalenten Bindungen zwischen den Atomen eines Moleküls. Zu den schwachen intermolekularen Kräften, die zur molekularen Ordnung in weichen Materialien führen, zählen Wasserstoffbrückenbindungen, koordinative

Bindungen in Liganden und Komplexen, ionische und dipolare Wechselwirkungen, Van-der-Waals-Kräfte und hydrophobe Wechselwirkungen³³. Der hydrophobe Effekt tritt auf, wenn ein nichtpolarer Stoff in polares Lösungsmittel eingebracht wird. Er unterscheidet sich von den hydrophoben Wechselwirkungen, die bei der Assoziation von zwei nichtpolaren Teilchen im Wasser auftreten (aus [HAM03]).

Die Verfahren zur Herstellung ultradünner Filme sind z.B. die chemische oder physikalische Gasphasenabscheidung (CVD: „*Chemical Vapor Deposition*“, PVD: „*Physical Vapor Deposition*“), Casting-Verfahren („*Drop oder Spin Casting*“) oder die Langmuir-Blodgett-Technik. Aus dem Bereich der dünnen Filme sind in den letzten Jahren die molekularen Filme immer mehr in den Vordergrund getreten. Dabei handelt es sich um dünne organische Schichten mit einer Dicke von wenigen Nanometern (Monoschichten) bis zu einigen zehn Nanometern (Multilagen), welche oft eine periodische, molekulare Ordnung aufweisen. Funktionalisierte, langkettige Alkane sollten sich besonders gut zum Aufbau von ultradünnen Filmen auf verschiedenen Oberflächen eignen. Dafür sind mehrere Gründe zu nennen: Zum einen besitzen sie bei Raumtemperatur eine gewisse Kettensteifigkeit. Infolgedessen sind die Persistenzlängen normalerweise hoch wie z.B. für Octacosan-1-ol von 3,78 nm. Zum anderen haben sie, adsorbiert auf einer entsprechenden Oberfläche, eine hohe strukturelle Perfektion, wie durch STM/AFM bestätigt werden kann (z.B. Kapitel 5)). Bei spontaner Adsorption von Alkanen auf einer van-der-Waals-Oberfläche oder anderen Alkanen kann die van-der-Waals-Energie pro CH₂-Einheit mit etwa 100 meV die thermische Energie überkompensieren und es kommt zur Selbstorganisation der Moleküle. Die entstehenden Strukturen sind abhängig von Diffusionsprozessen und der Oberflächenenergie des Substrats. Aus Lösung adsorbierte Moleküle zeigen in der Regel eine kleinere Diffusionsbarriere als jene, die durch z.B. PVD („*Physical Vapor Deposition*“) unter Ultrahoch-Vakuumbedingungen deponiert wurden. Der Grund der hohen Mobilität ist ein Lösungsmittelleffekt, eine Anlagerung der Lösungsmittelmoleküle zwischen den Adsorbat-Molekülen als Solvathülle. Im Falle der Adsorption an Oberflächen entstehen Strukturen, die abhängig sind vom Betrag der Wechselwirkungsenergien der Adsorbate untereinander und der Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung. Bei dominanter Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung werden die Adsorbate, beeinflusst durch die Symmetriefunktionen der Oberfläche, entsprechende Überstrukturen ausbilden (Epitaxie). In diesen Überstrukturen werden einzelne Symmetrieelemente der Substratoberfläche wiederzufinden sein. Bei großen Interadsorbat-Wechselwirkungen können Strukturen entstehen, die jeglichen Bezug zum Substrat verloren haben. So können z.B. Wasserstoffbrückenbindungen die Ausrichtung der Adsorbate derart beeinflussen, dass die energetisch günstigste Anordnung durch die Stärke der Wasserstoffbrückenbindung beschrieben wird. So entstehen charakteristische Winkel zwischen Reihen funktionalisierter Alkane auf HOPG (0001) [CYR96] oder auch auf Gold (111)-Oberflächen [ZHA06]. Diese zweidimensionale Betrachtung muss nicht auf dreidimensionale Strukturen übertragbar

33 Der hydrophobe Effekt wird gewöhnlich als eine regelmäßige Anordnung von Wasser/Solvens-Molekülen um ein nicht assoziiertes hydrophobes Molekül beschrieben. Diese Anordnung führt zu einer Abnahme der Entropie. Der Entropieverlust kann ausgeglichen werden, wenn hydrophobe Moleküle zu Micellen miteinander assoziieren: Die „geordnete Solvensstruktur“ wird aufgebrochen und somit nimmt die Entropie wieder zu. Die mit einer Entmischung von Solvens und gelöstem Stoff einhergehende Enthalpieänderung sollte hierbei durch die Entropiezunahme mehr als ausgeglichen werden, damit die freie Gibbs-Energieänderung der Micellenbildung negativ wird. Das Modell des „strukturierten Wassers oder Lösungsmittels“ basiert auf einer gerichteten Anordnung von Solvensmolekülen um die Moleküle eines in das Solvens eingebrachten Stoffs. Nach einem alternativen Modell entsteht der Aufwand an freier Energie, die beim Einbringen eines nichtpolaren Stoffes z.B. in Wasser aufgebracht werden muss, dadurch, dass zwischen den kleinen Wassermolekülen ein geeigneter Hohlraum nur schwierig zu finden ist.

sein, denn der energetische Einfluss der Oberfläche wird nach etwa 4 Monolagen Bedeckung auf das Adsorbat nicht mehr ausreichen, um das weitere Wachstum beeinflussen zu können (Epitaxie im dreidimensionalen Fall). Ab einer Bedeckung von 6 Monolagen werden sich die Adsorbate entsprechend ihren intermolekularen Wechselwirkungen zu einem Volumen-Kristall zusammenlagern [MO04].

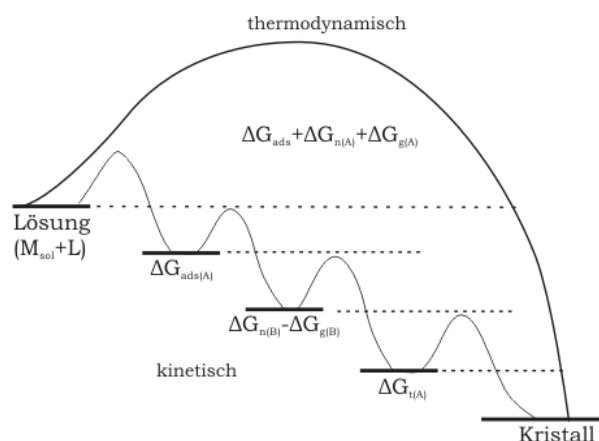


Abb. 3.3: Kristallisationspfade unter thermodynamischer und kinetischer Kontrolle. Ob ein System über einen einstufigen Weg zur stabilen kristallinen Phase (thermodynamisch) oder einer sequentiellen Abscheidung (kinetisch) folgt, hängt von der freien Aktivierungsenergie ΔG ab, die mit der Keimbildung (n), dem Wachstum (g), und der Phasenumwandlung (t) zusammenhängt (nach [COE03]).

Im Falle der Adsorption von n-Alkanen aus verdampfenden Lösungsmitteln ist das Reaktionsprofil vom thermodynamischen hin zum kinetischen Antrieb verschoben (Abb. 3.3). Im allgemeinen beruht die kinetische Kontrolle hauptsächlich auf der Modifizierung der Aktivierungsbarrieren von Keimbildung (homogen oder heterogen), Wachstum und Phasenumwandlung. In solchen Fällen verläuft die Kristallisation oft über aufeinander folgende Prozesse, die Modifikationen der Struktur und der Zusammensetzung von z.B. Rotator-Vorstufen (siehe Kapitel 3.4) und kristallinen Zwischenprodukten einschließen, und nicht über einen einstufigen Reaktionspfad. Inwieweit Phasenumwandlungen entlang einer Serie von zunehmend stabileren Zwischenprodukten verlaufen (Ostwald'sche Stufenregel), hängt von den Löslichkeiten der Moleküle und den freien Aktivierungs- und Umwandlungsenergien ab. Die entsprechenden Änderungen der Zusammensetzung und der Struktur erfolgen üblicherweise durch wiederholte Auflösungs-/Keimbildungsprozesse, die mit der Oberfläche und/oder dem Innern von vorgeformten Partikeln zusammenhängen. Die Keimbildung einer bestimmten, kristallinen Phase ist somit hochgradig heterogen und hängt im wesentlichen von Grenzflächen und von der Reaktionskinetik ab. Sie kann demgemäß nicht mit dem klassischen Keimbildungsmodell beschrieben werden, das auf dem Zusammenspiel von Energiegewinn durch Kristallisation und Energieverlust durch Vergrößerung der Oberfläche beruht. Zu Beginn der kinetisch kontrollierten Kristallisation entsteht oft eine amorphe Phase, die nichtstöchiometrisch, solvatisiert und anfällig gegen schnelle Phasenumwandlungen sein kann. Die kinetische Kontrolle der Kristallisation kann durch Modifizierung der Wechselwirkungen von Keimen und wachsenden Kristallen mit festen Oberflächen und Lösungsmittelmolekülen erreicht werden [TSO96]. Solche Prozesse beeinflussen die Struktur und Zusammensetzung der Keime sowie die Aggregation, Partikelgröße, Struktur und Stabilität von intermediären Phasen. Ein ausgeprägter kinetischer Effekt auf die Kristallisation kann auch von löslichen Molekülen, organischen Anionen sowie anorganischen Ionen

ausgeübt werden. Es erfolgt eine Bindung an Wachstumsstellen auf wohldefinierten Kristalloberflächen, die in Übereinstimmung mit dem klassischen Modell der Sekundärkeimbildung die Kinetik des Kristallwachstums aus der Lösung beeinflusst [BUR51]. Das Kristallwachstum durch Aggregation vorgeformter kristalliner Bausteine ist im Gegensatz zum klassischen Kristallisationsmodell ein Organisationsprozess auf der Mesoskala, der im Sinne einer Koaleszenz von Nanopartikeln zu kolloidalen Aggregaten mit einheitlicher Größe und deren nachfolgender Umwandlung zu einem kristallographisch einheitlichen Partikel betrachtet werden kann [JOG00]. Alternativ ist auch die stufenweise Anlagerung von Nanopartikeln an ein wachsendes Aggregat von gleichförmig ausgerichteten Bausteinen möglich, wobei beispielsweise Ketten von orientierten Nanokristallen entstehen [PNN99]. Die kinetischen Kristallisationsrouten sind mehrstufig und können z. B. durch Makromoleküle, sogenannte „Surfactants“, reguliert werden, so dass der Anwendungsbereich der gesteuerten Materialsynthese dabei signifikant erweitert werden kann (nach COE03).

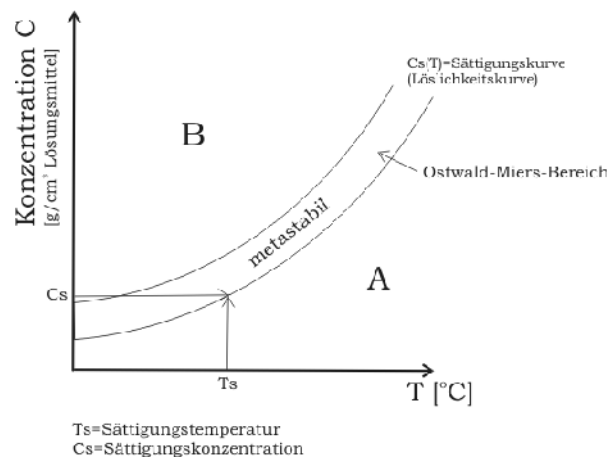


Abb. 3.4: Phasendiagramm einer wässrigen Lösung. A = Untersättigung, B = Übersättigung.

Abb. 3.4 zeigt ein Phasendiagramm für eine wässrige Lösung. In der Zone A ist die Lösung untersättigt und es erfolgt die Auflösung von Kristallkeimen. B kennzeichnet den Bereich der Übersättigung der Lösung in dem sich die kristalline Phase abscheidet. Der Übergang von A nach B wird über die Änderung der Zustandsvariablen Konzentration ($\Delta c = c - c_s$) und Temperatur ($\Delta T = T_s - T$) erfolgen und wird „Überschreitung“ genannt. Entlang der Gleichgewichtslinie $c_s(T)$ sind A und B koexistent. Bei der Abkühlung einer Lösung oder der Verdunstung des Lösungsmittels erfolgt die spontane Keimbildung nicht direkt unterhalb der Sättigungstemperatur T_s bzw. bei Sättigungskonzentration c_s , sondern erst bei tieferen Temperaturen und damit höheren Konzentrationen. Die Übergang von B in den metastabilen Bereich der Abb. 3.4 stellt den Beginn der spontanen Keimbildung bei kritischer Übersättigung dar. Die Koexistenzlinie verläuft dabei parallel zur Sättigungskurve. Der Bereich zwischen Koexistenzlinie und c_s liegt wird als metastabiler Bereich nach Ostwald und Miers benannt. Hier Gebiet findet keine spontane Keimbildung statt, wobei die Übersättigungen oder Unterkühlungen der Lösungen beträchtliche Werte annehmen, bevor es zu einer Kristallisation kommt. Eine Kristallisation kann grundsätzlich durch zwei aufeinander folgende Prozesse beschrieben werden: Keimbildung (Nukleation) und Kristallwachstum. Die thermodynamische Triebkraft der Keimbildung ist demnach die Übersättigung s der Lösung. Für verdünnte Lösungen gilt:

$$\ln s = \frac{\Delta \mu}{kT} \approx \frac{\Delta H_L (T_s - T)}{RT_s T}$$

und kann als Funktion der Temperatur abgeschätzt werden. Dabei ist ΔH_L die Lösungsenthalpie. Die Keimbildung lässt sich letztlich durch den Unterschied der chemischen Potentiale $\Delta \mu$ der gelösten Substanz in der gesättigten und in der übersättigten Lösung (B) beschreiben. Ein Keim entsteht dann, wenn die attraktiven Wechselwirkungen zwischen den gelösten Teilchen die Stabilisierung durch Solvatisierung überwiegen. Bei der Bildung des Kristallkeims entstehen neue Grenzflächen, die einen zusätzlichen Energiebeitrag zur Gesamtenergie des Teilchens leisten. Daher sind die Keime zunächst instabil, werden aber in einem dynamischen Gleichgewicht gebildet während sich andere wieder auflösen. Erst wenn eine kritische Größe überschritten ist, nimmt der energetische Beitrag der neu entstandenen Grenzflächen ab und ein weiteres Wachstum ist thermodynamisch begünstigt. Findet Kristallbildung statt, ist das Wachstum über die kritische Keimgröße hinaus also der Grund, warum Lösungen im allgemeinen übersättigt werden müssen. In organischen Lösungsmitteln besitzen Alkankristalle nur eine geringe Oberflächenenergie bzw. Grenzflächenenergie. Die Nucleation aus einer Lösung von n-Alkanen beginnt schon bei einer Unterkühlung von 1–2 K. Der Betrag der Unterkühlung nimmt dabei zunehmender Kettenlänge ebenfalls zu. Für eine quantitative Beschreibung dieses Vorgangs betrachtet man zunächst Änderung der freien Enthalpie ΔG_k , die sich aus der Grenzflächenenergie und den attraktiven Wechselwirkungen der Teilchen im Nucleus zusammensetzt:

$$\Delta G_k = 4\pi r^2 \gamma - \frac{4\pi r^3}{3v_M} \cdot kT \ln s$$

Dabei wurde von einem kugelförmigen Nucleus mit dem Radius r und der Grenzflächenenergie γ ausgegangen mit dem Volumen eines Teilchens V_M , $\Delta G_k = \Delta G_V + \Delta G_0$.

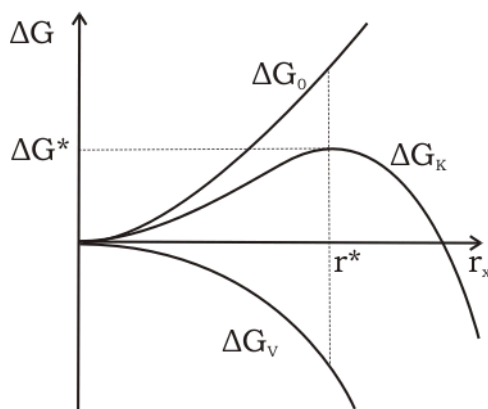


Abb. 3.5: Änderung der freien Enthalpie ΔG_k bei der Bildung eines Keims als Funktion des Keimradius r_k [KLE90]. ΔG_V = Volumenanteil der Keimbildungsarbeit (< 0); ΔG_0 = Oberflächenanteil der Keimbildungsarbeit (> 0).

Erst oberhalb einer kritischen Größe r_k^* nimmt der Betrag der freien Enthalpie derart ab, dass der Kristall weiter wachsen kann. Unterhalb r_k^* ist der Nucleus instabil (Abb. 3.5). Es lässt sich die kritische Keimgröße aus dem Maximum von ΔG_k an der Stelle ΔG^* berechnen:

$$r_k^* = \frac{2\gamma V_M}{kT \ln s}$$

Betrachte man die Kurven so erkennt man eine Abnahme der kritischen Größe wenn die

Lösung stärker übersättigt ist. Gleichzeitig sinkt die Höhe der Energiebarriere ΔG^* , die wie folgt bestimmt wird:

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3 v_M^2}{3(kT \ln s)^2}$$

Das Maß der Übersättigung ist entscheidend für die Geschwindigkeit der Keimbildung, wobei die Nukleationsrate J als Exponentialgesetz formulieren werden kann, in das über die Barriere ΔG^* auch die Übersättigung S eingeht:

$$J = K \cdot \exp\left(\frac{\Delta G^*}{kT}\right)$$

daraus lässt sich folgern, dass mit zunehmender Unterkühlung der Lösung die Größe der Nuclei abnimmt aber deren Anzahl exponentiell zu. Dabei bestimmt die Kinetik der Nukleation entscheidend die Kristallgröße. Ist die Nukleationsrate groß entstehen sehr viele Keime, bleibt dabei aber die gelöste Masse an Teilchen konstant bleiben die Keime klein. Ziel der Arbeit ist aber die Züchtung von Kristallen, die dem Vorbild der Natur entsprechen. Hier werden große, ideal kristallisierte Strukturen beobachtet, die im Labor nachgezüchtet werden sollen. Um aber möglichst große Kristalle zu erhalten, ist eine möglichst niedrige Keimbildungsgeschwindigkeit das Ziel. Dazu muss die freie Enthalpie des kritischen Keims ΔG_k^* möglichst hoch sein. Bei geringer Unterkühlung muss die Grenzflächenspannung der Keime erhöht werden. Dies kann durch eine geschickte Wahl des Lösungsmittels erreicht werden. Die Keime entstehen dann in geringer Zahl aber ausreichender Größe. Die Nukleation kann aber auch an Fremdteilchen stattfinden, eben auch auf der natürlichen Oberfläche der Kutin-Matrix. Hier ist eine mögliche Strategie zur Erzeugung großer Strukturen die gezielten Erniedrigung der Teilchenzahldichte von Heterokeimen. Genauso gut kann auch die Grenzflächenspannung der Keime durch entsprechende Solvatisierungseffekte drastisch erniedrigt werden (natürlich vorkommendes Wasser). Dadurch wird eine schwächere Unterkühlung hervorgerufen, die eine geringe Nukleationsrate und größere Keime zur Folge hat. Man darf jedoch die Wachstumsgeschwindigkeit der Kristalle nicht außer Acht lassen. Kristalle bilden sich nur, wenn nach einer schnellen Keimbildung das weitere Wachstum nicht gehemmt wird.

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für das Kristallwachstum ist die Diffusion eines Moleküls an einen geeigneten Gitterplatz. Die Anlagerung eines Moleküls erfolgt bevorzugt dort, wo Energiegewinn und Stabilisierung am größten sind.

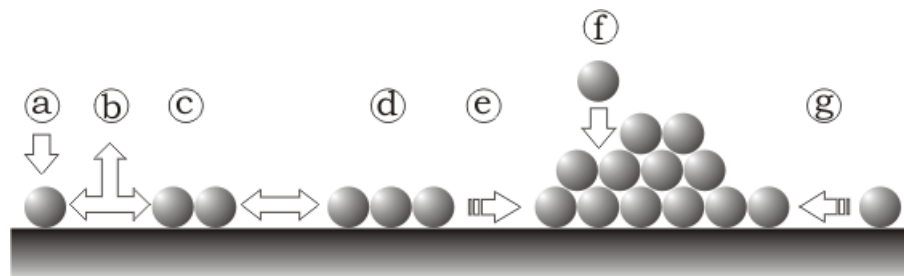


Abb. 3.6: Modell von Nukleation und Keimbildung auf Oberflächen.

In Abb. 3.6 sind die idealisierten Prozesse zum Insel- bzw. Filmwachstum grafisch dargestellt.

Sie bedeuten:

- a) Adsorption
- b) Oberflächendiffusion und Desorption
- c) Bildung metastabiler Keime
- d) Bildung von kritischen Keimen
- e) Ostwald-Reifung
- f) Adsorption auf Inseln
- g) Keimwachstum und Koaleszenz

Im Prinzip können Moleküle an sechs unterschiedlichen Stellen adsorbieren. Diese Stellen besitzen aufgrund unterschiedlich vieler nächster und übernächster Nachbarn unterschiedliche Energiegehalte. Je größer dabei die Anzahl nächster Nachbarn ist, umso mehr Energie wird bei der Anlagerung frei oder muss bei Desorption aufgewendet werden. Teilchen, die auf die Oberfläche treffen, werden entweder direkt (f) oder nach Diffusion über die Oberfläche (e,g) in eine Monolage eingebaut. Ist eine molekulare Reihe durch wiederholtes Einlagern in die Monolage vollständig ausgefüllt, so beginnt das Wachstum einer neuen Lage. Erfolgt die Bildung reihen- und schichtweise führt sie zur Ausbildung atomar glatter Flächen, wenn nicht Gitterbaufehler (z.B. Punktdefekte, Schraubenversetzungen) auftreten. Diese können durch die Art der Defekte unterschiedliche Oberflächenrauigkeiten erzeugen. Bei einer Schraubenversetzungen spielt die weitere Anlagerung von Teilchen bei kleinen Übersättigungen eine untergeordnete Rolle, da die durch die Schraubenversetzungen entstandene Stufe durch die Anlagerung von weiteren Teilchen nicht abgebaut wird.

3.2.1 *Heterogene Kristallisation organischer Schichten*

Bei der Adsorption auf geeigneten Fremdteilchen kann man auch auf die Oberflächen geeigneter Substrate zurückgreifen. Diese Oberflächen können auch als Kristallisationskeim dienen, sofern geeignete Gitterparameter der Substrate gewählt werden. Das Wachstum organischer Schichten auf geeigneten kristallinen anorganischen oder organischen Substraten ist in den letzten Jahren eingehend untersucht worden. So wird dieses Wachstum organischer Schichten in der Literatur auch als van-der-Waals-Epitaxie [KOM92], Quasiepitaxie [FOR94] oder Xenotaxie [RUD00] bezeichnet. Die Orientierung der beiden zweidimensionalen Gitter a_j und b_j von Adsorbat und Substrat an der Grenzfläche werden durch die Epitaxiematrix C bestimmt. Sie bringt die Gittervektoren des Adsorbats mit denen des Substrats in Beziehung.

$$b_j = C a_j \quad j = 1, 2.$$

Wenn eine abzählbare Anzahl von Epitaxiematrizen C für die Grenzfläche existiert kann das Wachstum einer kristallinen Schicht als epitaktisch bezeichnet werden. Diese Definition schließt auch inkommensurate Strukturen ein, insofern die Gittervektoren in einer festen Winkelbeziehung zueinander stehen. Unter Betrachtung von C können oben genannte Formen der Epitaxie unterscheiden werden.

3.2.1.1 *Kommensurable Epitaxie*

Jeder Gitterpunkt des Adsorbatgitters fällt auf einen Gitterpunkt des Substratgitters. Sämtliche Adsorbatmoleküle befinden sich auf energetisch äquivalenten Plätzen wodurch die Epitaxiematrix nur ganze Zahlen enthält.

3.2.1.2 *Koinzidente Epitaxie*

Jeder Gitterpunkt des Adsorbatgitters fällt nur periodisch auf einen Gitterpunkt des Substratgitters. So existiert eine Überstruktur aus $M \times N$ Zellen des Adsorbatgitters und Moleküle innerhalb einer Zelle der Überstruktur können energetisch unterschiedliche Plätze besetzen. Die C besteht in diesem Fall aus rationale Zahlen. Existiert eine Spalte der Matrix aus ganzen Zahlen, liegen alle Adsorbatmoleküle auf gleichen Gitterlinien des Substrats.

3.2.1.3 *Inkommensurable Epitaxie*

Als inkommensurabel wird die Form der Epitaxie bezeichnet, wenn die oben genannten Formen nicht gelten, dennoch aber nur bestimmte Orientierungen des Adsorbatgitters auf einem Substrat beobachtet werden.

3.2.2 *Zum Verständnis von Schichtsystemen*

Molekulare Schichtsysteme sind Schichtstrukturen, die zwar eine makroskopische Flächenausdehnung, aber nur eine Dicke in molekularen Dimensionen besitzen. Innerhalb einer geordneten Schicht wird eine Translationssymmetrie entlang der beiden Flächenvektoren durch periodisch wiederholende Strukturelementen erkannt. Die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Grenzflächen unterscheiden sich deutlich von den Volumeneigenschaften des Festkörpers. Alleine der energetische Einfluss fehlender nächsten Nachbarn an der Oberfläche auch an Kinks und Stufen führt zu deutlichen Abweichungen verglichen zur Energetik im Inneren des Kristalls. So wirken auf ein Atom/Molekül im Inneren des Festkörpers aufgrund der nächsten und übernächsten Nachbarn von allen Seiten her Kräfte ein, die an der Grenzfläche fehlen. Hier bestimmen die freien Valenzen das Wechselwirkungspotenzial auf ein Teilchen. In kondensierter Materie sind die Kohäsionskräfte attraktiver Natur. Dadurch wird ein Körper zusammengehalten und ein aufgrund der Oberflächenspannung wird ein auf der Oberfläche aufliegendes Teilchen nach innen gezogen. In Flüssigkeiten verkleinert sich die Oberfläche durch die diese nach innen gerichtete Kraft auf ein Minimum und bewirkt eine Kugelbildung. Die Oberflächenspannung γ kann aus dem Verhältnis der Arbeit zur Oberflächenänderung W und der Oberflächenänderung ΔA selbst hergeleitet werden. Die Einheit für γ ist $[J/m^2 = N/m]$.

Die Kraft der Oberflächenspannung liegt bei Flüssigkeiten im Bereich von 15-80 mJ/m². Für Festkörpern wird diese Größe als *Oberflächenenergie* γ , bezeichnet und definiert sich analog der Oberflächenspannung aus dem Quotient $W/\Delta A$. Im Vergleich zu Flüssigkeiten liegt γ bei Metallen zwischen 1000 und 5000 mJ/m². Wird ein Teilchen aus dem Volumen

an die Oberfläche gebracht oder eine Festkörper gespalten müssen die intermolekularen Kohäsionskräfte überwunden werden. Diese Kohäsionskräfte müssen auch überwunden werden, um ein Teilchen aus der Oberfläche in die Gasphase zu desorbieren. Daher verhalten sich die Oberflächenenergien und die spezifischen Verdampfungswärmen bzw. Siedepunkte proportional zueinander. Daraus resultiert der große Unterschied von γ zwischen Flüssigkeiten und Festkörpern (siehe auch Tab. 5).

Treten z.B. Wasser und Paraffin in Kontakt miteinander, so werden die Wechselwirkungen zunächst durch die Adhäsionskräfte bestimmt. Sie wirken an der Grenzfläche und lassen sich mit der Grenzflächenenergie γ_{WP} quantifizieren. Diese leitet sich aus dem Produkt der Oberflächenenergien der beiden Körper im Vakuum (γ_W und γ_P) abzüglich der Annäherungsarbeit für beide Körper (W_{WP}), her: $\gamma_{WP} = \gamma_W + \gamma_P - W_{WP}$. In den meisten Systemen werden jedoch im allgemeinen Drei- oder Mehrphasengrenzflächen beobachtet, über die verschiedene Phasen im Gleichgewicht miteinander stehen. So ist die Kontaktwinkelmessung eines Wassertropfens auf einem Substrat an Luft (oder in einer andere Flüssigkeit) ein Beispiel für ein Mehrphasensystem aus dem die Grenzflächenenergie Substrat/Wasser/Luft bestimmt werden kann. Indirekt lässt sich auch auf die Struktur der Probenoberfläche schließen. Der große Unterschied zwischen der Oberflächenenergie von Festkörpern und Flüssigkeiten bestimmt die experimentelle Durchführbarkeit von manchen Versuchen. Gerade Adsorptionsexperimente auf frisch präparierten Oberflächen von Mica an Luft versuchen aufgrund ihrer hohen Oberflächenenergie (Mica: $\gamma = 4500 \text{ mJ/m}^2$ im Vakuum [CHY92]) diese zu verringern indem sich gasförmige Bestandteile mit geringerer Oberflächenenergie (Wasser, Kohlenwasserstoffe) aus der Luft auf der Oberfläche adsorbieren. Dies erkennt man deutlich an der Zunahme des Kontaktwinkels eines Wassertropfens, welcher auf der frisch präparierten Mica-Oberfläche beginnend bei sehr kleinen Winkeln ($\leq 5^\circ$, superhydrophil) beim Lagerung an Luft sehr schnell auf ungefähr 60° ansteigt. Dieser Effekt zur Verringerung der Oberflächenenergie ist die Basis für die Ausbildung von Monoschichten im Selfassembly-Prozess. Hier werden Moleküle aus einer verdünnten Lösung auf einer Substratoberfläche deponiert und es bildet sich eine geordnete Monolage aus.

Wachstumsprozesse auf Oberflächen von Festkörpern sind schon lange Bestandteil wissenschaftlicher Arbeiten. Eine erste empirische Beschreibung aus thermodynamischer Sicht vollzog Bauer [BAU58], [BAU58a]. Dabei konnte er die verschiedenen Wachstumsmöglichkeiten eines Adsorbats (A) auf einem Substrat (S) mit Hilfe der freien Oberflächenenergien γ_A und γ_S sowie der Grenzfläche γ_{AS} beschreiben. γ_{AS} umfasst alle Energiebeiträge die die Grenzflächenenergie zwischen Adsorbat und Substrat von denen zweier sich berührender Substratflächen abweicht. Dabei sind auch Energiebeiträge aus Gitterfehlpassungen und unterschiedlichen Wechselwirkungen innerhalb der Schichten enthalten. Bauer konnte zeigen, dass, wenn für die Oberflächenenergien gilt:

$$\gamma_S - \gamma_{AS} < \gamma_A$$

ein 3D-Inselwachstum zu erwarten ist. So ist der Energiegewinn maximal, wenn eine Reduktion der Oberfläche des Adsorbats stattfindet. Ist der Energiegewinn minimal findet 2D-Lagenwachstum statt. Bei homoepitaktischen, pseudomorphen Wachstumsprozessen wird keine Grenzflächenenergie γ_{AS} erwartet und es tritt ebenfalls Lagenwachstum auf. Die verschiedenen Wachstumsformen sind in Abb. 3.7 dargestellt. Neben Lagen- und Inselwachstum wird noch eine weitere Wachstumsform, das Stranski-Krastanov-Wachstum

vorgestellt. Grundlegend für diese Wachstumsform ist, dass das anfängliche Lagenwachstum ab einer bestimmten kritischen Lage in ein Inselwachstum übergeht. Die Änderung der Oberflächenenergie γ_{AS} der Grenzfläche zwischen den Lagen verändert sich derart, dass ab einer bestimmten Lagenzahl $\gamma_S - \gamma_{AS} < \gamma_A$ gilt. Dies kann durch die Änderung der Gitterfehl-anpassung von Lage zu Lage ausgelöst werden. Alle energetischen Beschreibungen gelten jedoch nur, wenn sich das Mehrphasensystem nahe dem thermodynamischen Gleichgewicht befindet.

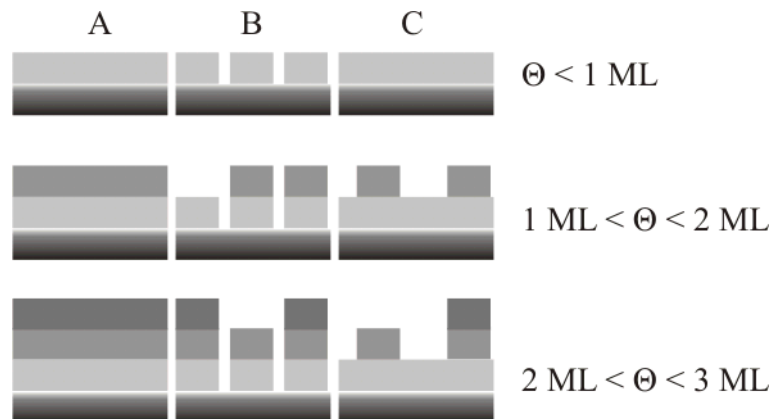


Abb. 3.7: Wachstumsformen von Kristallen auf einer Oberfläche: (a) 2D-Lagenwachstum oder Frank van der Merve-Wachstumsmode, (b) 3D-Inselwachstum oder Volmer-Weber-Wachstumsmode, (c) Stranski-Krastanov-Wachstumsmode. Θ bezeichnet die nominale Bedeckung in Monolagen (ML).

Erreichen Teilchen einen Inselrand, so wird die Form der Insel durch das weiteres Diffusionsverhalten der Teilchen bestimmt. Durch Potenzialbarrieren eingegrenzt können sie über die Terrasse wandern (aufwärts oder abwärts), sie verlassen, an ihr entlang diffundieren oder aber einfach an der erreichten Position am Inselrand anhaften. Letzteres wird auch als "Hit and Stick"-Mechanismus bezeichnet und kann auf den Prozess der diffusionsbegrenzten Aggregation („diffusion limited aggregation“-DLA) von Witten und Sander [WIT81] zurückgeführt werden. In diesem Wachstumsmodell wird davon ausgegangen, dass an einer zufälligen Position in der Nähe einer Insel ein Teilchen auf die Oberfläche gelangt und von dort aus zufällig über die Oberfläche wandert („random walk“) und schließlich den Inselrand erreicht. Dort adsorbiert das Teilchen irreversibel und die Insel wächst. Wird die Bewegung des Teilchens nur in bestimmte Richtungen zugelassen (entsprechend der Diffusion eines Teilchens an einem Gitter), wachsen die Zweige nur entlang dieser Richtungen. Die Strukturen wachsen lediglich an den Spitzen der Äste weiter und an die inneren Strukturen können kaum Teilchen gelangen, da diese mit großer Wahrscheinlichkeit von Wachstumsfronten an den Spitzen abgefangen werden. Dies sind die Bereiche mit den größten Kristallisationsgeschwindigkeiten. Es entstehen sogenannte Verarmungszonen um die Äste herum. Dendriten können sehr schnell mit Geschwindigkeiten von einigen $\text{cm} \cdot \text{sec}^{-1}$ wachsen. Das Wachstum in Lösungen wird daher durch die Adsorption von Teilchen aus Lösung und Diffusion der anzulagernden Teilchen zum Kristall dominiert. Die Dendriten wachsen in die Bereiche der höchsten Übersättigung und bauen diese lokal ab. An anderen Stellen bilden sich neue Bereiche höherer Übersättigung. In diese Bereiche wachsen wiederum neue Zweige hinein. Diese Vorgänge werden wiederholt, bis keine Teilchen mehr aus der Lösung auf die Oberfläche diffundieren. Die dendritischen Äste werden in „primäre Äste“ und „sekundäre Zweige“ unterschieden. Die Äste bilden sich sehr schnell, während die Zweige erst später ausgebildet

werden. Im Gegensatz zu den geordneten und symmetrischen Strukturen des dendritischen Wachstums ist fraktales Wachstum durch zufällig verzweigte Cluster³⁴ gekennzeichnet und kann immer durch den von Witten und Sander Wachstumsmodus beschrieben werden. Diese Strukturen besitzen die Eigenschaft der Selbstähnlichkeit. Dies kann immer dann beobachtet werden, wenn Anisotropien die Wachstumsprozesse beeinflussen. Anisotropien sind beispielsweise ortsabhängige Adsorptionswahrscheinlichkeiten. Dennoch kann dieses Modell vielen Fällen nicht die beobachteten Inseln beschreiben. Beispielsweise dann, wenn bei größeren Bedeckungen der Oberfläche auch Teilchen auf Clustern selbst landen und dort über diese zum Inselrand diffundieren. Die Theorien zum DLA-Wachstumsmechanismus sind vielfältig und können in einschlägigen Literaturen nachgelesen werden [WIT81].

³⁴ Ein Cluster beschreibt ein System im Übergang zwischen Einzelatomen oder Molekülen zum Volumenkörper, ohne die physikalischen Eigenschaften des Volumenkörpers widerzuspiegeln. Die Eigenschaften der Cluster sind als Bindeglied zwischen Atom- oder Molekülphysik und der Festkörperphysik zu verstehen.

3.3 *Beschichtungstechniken aus Lösung*

„Selbstorganisation“ wird in mehreren Varianten beobachtet. Dazu gehört unter anderem die geordnete Adsorption relativ großer Moleküle wie Fett-Alkohole/Säuren auf einem festen Substrat oder aber auch die geordnete Adsorption einer definierten Schichtfolge großer Moleküle. Ein spezieller Fall ist die Schichtbildung durch Adsorption von Molekülen aus Lösung an eine feste Trägeroberfläche. Der Vorteil dieser Methode liegt in der einfachen Probenpräparation, welche im Labor und in Bezug auf Anwendungen der Nanotechnologie in industriellen Fertigungsprozessen von großer Bedeutung ist.

3.3.1 *Drop-Casting, Film-Casting-und Spin-Coating-Verfahren*

„Drop Casting“-Methoden beschreiben das Aufbringen einer Lösung auf ein Substrat durch einfaches Auftropfen. Während der Verdunstung des Lösungsmittels kann es durch Konvektion, Konzentrationsgradienten und andere Effekte wie „Coffee Drop“-Effekt (s. u.), zu unerwünschten Artefakten kommen, die eigentlich weniger das Selbstorganisationsverhalten beeinflussen, sondern eher die Homogenität der Beschichtung und die Ausrichtung langer Molekülketten.

Mit Hilfe des Film-Castings kann man durch einfaches Abstreifen einer Lösung oder Eintauchen eines Substrats in eine Lösung zu relativ dünnen Schichten erzeugen. Diese besitzen im allgemeinen jedoch „keine laterale“ Ordnung, nur mechanischen Einflüsse beim Abstreifen oder im rückschreitenden Tropfen können gewisse Vorzugsorientierung der Moleküle bewirken (siehe OC auf Graphit in Abb. 5.38). Eine Alternative zum Film-Casting ist das Spin-Coating-Verfahren. Hier wird eine Lösung auf ein rotierendes Substrat aufgetropft und durch die Zentrifugalkraft zu einem dünnen Film aufgespreitet.

3.3.2 *„Coffee Drop“-Effekt*

Die Selbstorganisation nicht-flüchtiger fester Stoffe durch irreversibles Verdampfen eines Lösungsmitteltropfens ist weitgehend als eine nichtlithographische Route zur Erzeugung von Mikro- und Nanostrukturen anerkannt. Zwei charakteristische Strukturtypen sind hierbei hervorzuheben. Als sehr gut verstanden gelten die durch einen Temperaturgradienten induzierte (Marangoni-Bénard-Konvektion [Xu03], [MIV98]) entstandenen Pattern.

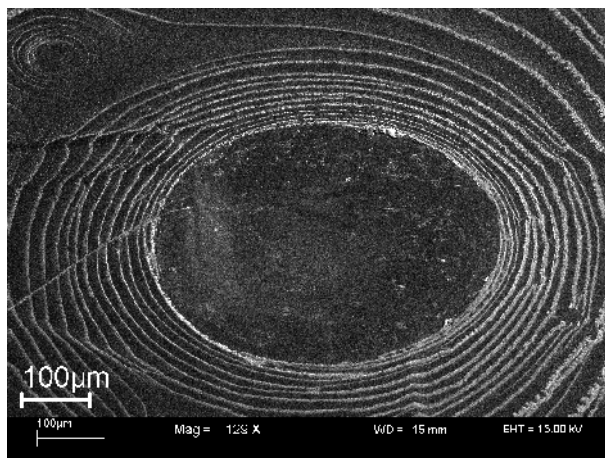


Abb. 3.8: REM-Bild einer Octacosan-1-ol bedeckten HOPG-Oberfläche, 125-fache Vergrößerung.

Warme Lösungsmittelbestandteile werden aus den unteren Schichten eines Tropfens nach oben transportiert, wo durch die Verdampfungswärme des Lösungsmittels die Temperatur in diesen Bereichen erniedrigt ist. Sie sind charakterisiert durch irreguläre, polygonale Netzwerkstrukturen. Die zweiten bekannten Strukturen sind die so genannten „Coffee (drop) rings“ [DEE97], [DEE00], [DEE00a]. „Coffee ring“ Strukturen wie in Abb. 3.8 entstehen wenn an der Kontaktlinie eines verdampfenden Tropfens Lösungsmittel an einem Defekt auf der Oberfläche eine starker Widerstands- bzw. Adhäsionskraft („pinning“) auf ihn wirkt. Durch ständiges Verdampfen von Lösungsmittelmolekülen an den Rändern des Tropfens kann ein Fluss von der Mitte des Tropfens nach außen an den Rand initiiert werden (Abb. 3.11).

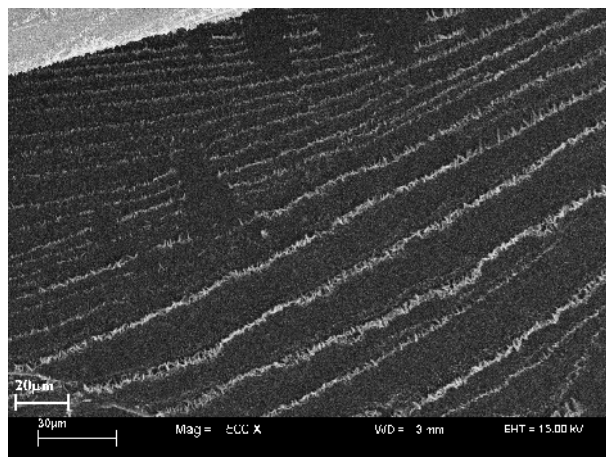


Abb. 3.9: REM Bild einer Octacosan-1-ol bedeckten HOPG-Oberfläche, 500-fache Vergrößerung.

Als Widerstand können, wie in Abb. 3.8, Defekte auf der Substratoberfläche, aber auch adsorbierte Aggregate aus dem gelösten Stoff wirken, wie es in Abb. 3.11 beschrieben ist.

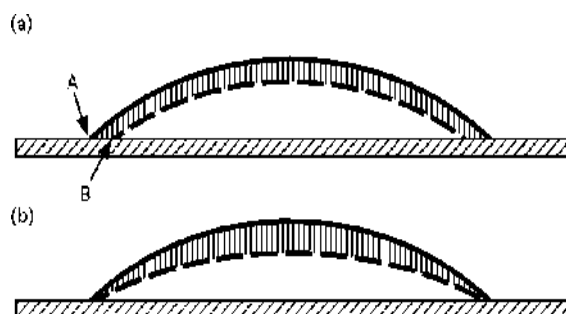


Abb. 3.10: Illustration eines verdampfenden Tropfens, der (a) an der Kontaktlinie mobil ist. Durch kontinuierliches Verdunsten des Lösungsmittels wandert die Tropfenkante von Punkt A nach B und somit bleibt auch die ursprüngliche Tropfenform erhalten. Ist die Kontaktlinie arretiert (b), so wird statt der Bewegung des Tropfens Lösungsmittel von der Oberfläche verdampfen, das Volumen reduziert sich und die Tropfenform wird flacher. Gleichzeitig erkennt man, dass nun die Oberflächenspannung des Lösungsmittels eine gegenläufige Kraft zur Schrumpfung des Tropfens ausübt.

Abb. 3.10 zeigt nochmals detailliert einen Vergleich zwischen zwei verdampfenden Tropfen, einmal ohne (a), einmal mit „pinning“-Effekt (b). Betrachtet man Abb. 3.9, so fällt noch auf, dass sich nicht nur ein eingetrockneter Rand bildet, sondern es zeigt sich vielmehr, dass sich ein System aus konzentrischen Kreisen ausbildet. Die Struktur in Abb. 3.10 hat ihren Ursprung in einem oszillierenden Prozess aus „pinning“ und „depinning“-Ereignissen. Einfacher beschreibt der engl. Ausdruck „stick-slip-motion“ diesen Effekt [NON03], [SHM02].

Diese „*slip-stick*“-Bewegung hat ihren Ursprung in der Reduktion des Tropfenvolumens im Vergleich zur benetzten Fläche. Werden die Tropfenkanten fixiert, so wird weiterhin der Phasenübergang flüssig/gasförmig stattfinden, das Volumen wird derart reduziert, dass nun die Oberflächenspannung des Tropfens versucht, den ursprünglichen Krümmungsradius wieder herzustellen.

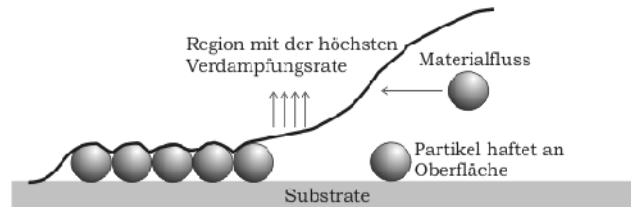


Abb. 3.11: Randeffekte im verdampfenden Lösungsmittel.

Ab einem gewissen Zeitpunkt wird die Kraft der Oberflächenspannung die Haltekraft am Tropfenrand überkompensieren, der Tropfen relaxiert wie ein gespannter Federbalken und reduziert seinen Umfang, gleichzeitig wird der eigentliche Kontaktwinkel wieder hergestellt. In diesem Moment wird, ausgelöst vom Verdampfungsprozess des Lösungsmittels, erneut Material vom Inneren des Tropfens an den Rand befördert, wo es abgeschieden wird und Ringe auf der Substratoberfläche entstehen. In der Summe führt dieser Effekt zu einer sehr inhomogenen Materialabscheidung auf der Oberfläche. Adachi et al. ist es gelungen, einen mathematischen Zusammenhang für das Auftreten von alternierenden „*Coffee rings*“ in Bezug auf Partikelgröße, Konzentration und Ringabstände zu entwickeln. Diese mathematisch-physikalische Entwicklung des „*Coffee Drop*“-Effektes ist für diesen Teil der Arbeit unerheblich und es wird an dieser Stelle auf die einschlägige Literatur verwiesen [ADA95].

3.4 Allgemeine physikalische Eigenschaften von *n*-Alkan(ol)en

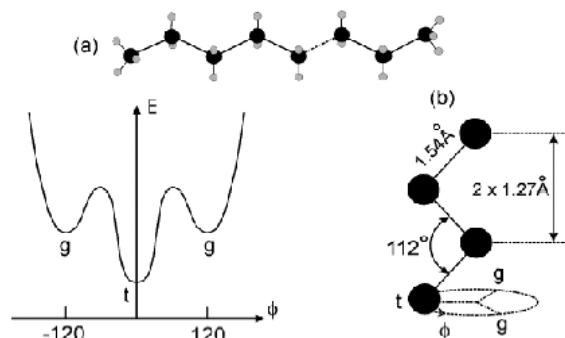


Abb. 3.12: a) Die Struktur von *n*-Alkanen. b) Die Bindungskonformation und strukturellen Parameter zeigen die Positionen für *trans* (t) und *gauche* (g) Konformation. Die den Konformationen entsprechende Potenzialkurve hat zwei lokale Minima für (g)auche und eines für (t)rans.

Als Alkane bezeichnet man Kohlenwasserstoffe mit der Summenformel C_nH_{2n+2} . Sie sind sehr stabile und reaktionsträge Verbindungen. Ihre intermolekularen Wechselwirkungen erfolgen lediglich über *Van-der-Waals*-Kräfte. Mit zunehmender Kettenlänge werden diese Kräfte immer stärker, so dass der Siedepunkt pro zusätzliche CH_3 -Gruppe um ca. 20K-30K steigt. Alkane als funktionelle Einheit kommen hauptsächlich in Lipiden und organischen Polymeren vor und beeinflussen maßgeblich deren chemische Eigenschaften. Als reine Komponenten werden flüssige Alkane auch als Lösungsmittel eingesetzt. Viel wichtiger ist ihr Vorkommen als Wachsschicht auf verschiedenen pflanzlichen Oberflächen. Hier sind es nicht nur die reinen Alkane, sondern vielmehr Gemische funktionalisierter Alkane, die die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Oberfläche bestimmen. In der Wissenschaft werden Alkane und deren Derivate oft als einfache Modellsysteme für komplizierte organische Substanzen eingesetzt. Entsprechend dieser Philosophie wird auch in dieser Arbeit hauptsächlich mit einfachen und einfach funktionalisierten, langkettigen Alkanen gearbeitet, um ein Grundlagenverständnis für das Selbstorganisationsverhalten dieser Substanzen bis zum dreidimensionalen Wachstum zu schaffen.

Unter Standard-Bedingungen und bei Kettenlängen von C_1 bis C_4 sind Alkane gasförmig. Von C_5 bis C_{16} bilden sie Flüssigkeiten und ab C_{17} Feststoffe. Wie in Abb. 3.12 gezeigt, entspricht die C-C Bindungslänge 1,54 Å und der Winkel, den drei C-Atome einschließen, beträgt 112° [SMA86]. Zu der Ebene, die drei benachbarte Kohlenstoffatome aufspannen, kann ein viertes, angrenzendes Kohlenstoffatom drei Orientierungen einnehmen. Das globale Energieminimum für das vierte Kohlenstoffatom beschreibt die *trans*-Konformation, sie liegt in der Ebene der drei anderen Kohlenstoffatome. Zwei lokale Energieminima treten auf, wenn die Bindung des vierten Kohlenstoffatoms 120° gegen die Ebene rotiert ist (*gauche*-Konformation). Die Energiedifferenz der beiden Konformere hängt von den intra- und intermolekularen Wechselwirkungen ab. Im Volumenkristall bei niedrigen Temperaturen ist diese Barriere signifikant größer als kT . Hier befinden sich alle Bindungen in einer *trans*-Konformation. Die Projektion der Bindungslänge auf die Molekülachse ergibt den Abstand zweier Kohlenstoffe zu 1,27 Å. Die Gesamtlänge H_o eines Alkans kann mit folgender Formel berechnet werden:

$$H_o = 4,7 \text{ Å} + 1,246 \text{ Å}(n-2)$$

wobei 4,7 Å für die Ausmaße zweier endständiger Methylgruppen steht, 1,246 Å beschreibt den über verschiedenen Kettenpositionen gemittelten C-C Abstand.

3.4.1 Polymorphismus der Alkane

Alkane ordnen sich im festen Aggregatzustand in einer Schichtstruktur an. So bilden die Moleküle im Kristall planare Zickzack-Ketten, wobei die Kohlenstoffketten parallel zueinander liegen. Die Kristallstrukturen, wie auch andere physikalisch-chemische Parameter, zeigen eine gerade-ungerade Abhängigkeit der Kohlenstoff-Anzahl. Dies bedingt eine entsprechende Kristallstruktur für gerade- oder ungeradzahlige C-Kettenlängen. Hier ist der Unterschied in der Translationssymmetrie zu finden. Folgt man der Kette entlang der kristallographischen c-Achse (Definition siehe Abb. 3.14), so findet man für geradzahlige Alkane eine einfache Translation entlang der Achse (Monolage ist stabil), für ungerade eine zweifache Periodizität (Kristallstrukturen aus mehreren Schichten sind stabil). Innerhalb dieser existieren verschiedene triklin, monokline, orthorhombische oder hexagonale Phasen. Bei einer geraden Anzahl an Kohlenstoffatomen bis $n < 28$ kristallisieren Alkane im allgemeinen in der triklinen Phase. Die Moleküle sind hierbei in Bezug auf die Schichtebene verkippt. Ungerade Alkane hingegen ordnen sich hexagonal entlang ihrer Alkylketten in einer orthorhombischen Kristallphase an und stehen senkrecht zur Schichtebene, wie in Abb. 3.13 gezeigt.

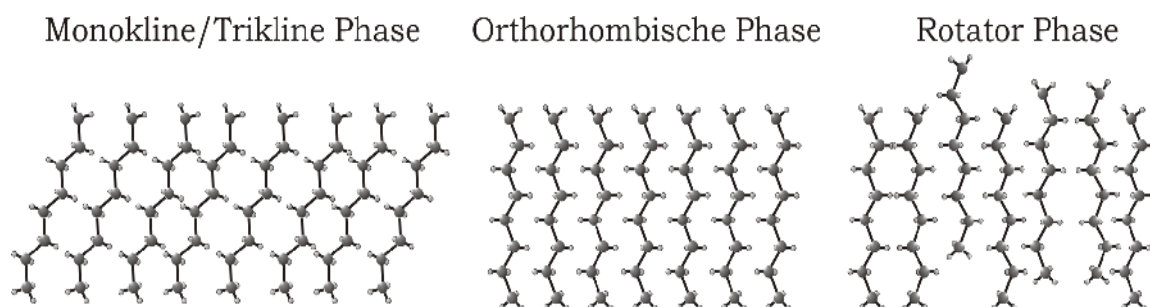


Abb. 3.13: Ausschnitte aus kristallinen Phasen der Alkane.

Für eine homologe Serie von C13 – C60 Alkanen sind in Tabelle 1 die entsprechenden Gitter, die Neigungswinkel und die Strukturtypen aufgelistet. Alle ungeradzahli- gen Alkane sind in einer orthorhombischen Struktur angeordnet ($a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$). Für geradzah- lige n-Alkane kann die Anordnung triklin ($a \neq b \neq c$, $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$), monoklin ($a \neq b \neq c$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta \neq 90^\circ$) oder orthorhombisch sein, wobei zwei Schlüsselstrukturen auftreten. Die orthorhombische Phase ist die stabilste Niedertemperatur-Phase für alle ungeradzahli- gen Alkane ab $n = 9$ und die stabilste Phase für alle Hochtemperaturphasen der geradzahli- gen Alkane ab $n = 30$.

Alkane C _n	Gitter	Tilt [°]	Schlüsselstruktur
Ungerade 11 ≤ n ≤ 41	orthorhombisch	-	<i>Pbcm</i>
Gerade 14 ≤ n ≤ 26	triklin	~18,23	<i>P1</i>
Gerade 28 ≤ n ≤ 36	monoklin	~27	<i>P2₁/a</i>
N = 36, 38, 40, 44	orthorhombisch	-	<i>Pbca</i>
Gerade 28 ≤ n ≤ 60	orthorhombisch	-	<i>Pca2₁</i>

Tabelle 1: Niedertemperatur-Kristallstrukturen der n-Alkane. Alle ungeraden Alkane sind in einer orthorhombischen Struktur angeordnet ($a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$). Für geradzahlige n-Alkane kann die Anordnung triklin ($a \neq b \neq c$, $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$), monoklin ($a \neq b \neq c$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta \neq 90^\circ$) oder orthorhombisch sein, wobei zwei Schlüsselstrukturen auftreten.

Die Abstände der CH₂-Gruppen im Kristall zum nächsten Nachbarn innerhalb einer Kette sind für alle bisher gezeigten Strukturen gleich. Der eigentliche Unterschied ist eine relative Versetzung angrenzender Moleküle entlang der Kettenrichtung. Eine solche Versetzung trifft für die triklin Phase zu. Für die orthorhombische Struktur ist keine Versetzung erkennbar. Ebenso in der monoklinen Phase tritt keine Versetzung auf. Der relative Stabilitätsunterschied dieser beiden Phasen muss durch einen Einfluss der dichten Packung der Endgruppen herrühren. Diesen Effekt wird man bei der Betrachtung der Alkohole erneut antreffen [TUR71].

Als die wichtigste Phase für die Untersuchungen dieser Arbeit kann die orthorhombische Phase eingestuft werden. Sie wird für Alkane und Alkohole mit großen Kettenlängen angenommen. Daher wird diese Phase nun genauer dargestellt, außerdem lassen sich alle anderen Phasen durch einfache Symmetrioperationen aus ihr ableiten.

Ein Blick entlang der langen Gitterachse c (d. h. auf die (001)-Ebene) zeigt eine ‚fischgrätenartige‘ Anordnung der Alkanketten (Abb. 3.14). Die Ebenen der gestreckten C-Ketten sind abwechselnd gegeneinander verdreht. Abbildung 3.14 stellt die wichtigsten Eigenschaften der Elementarzelle und des Kristalls dar.

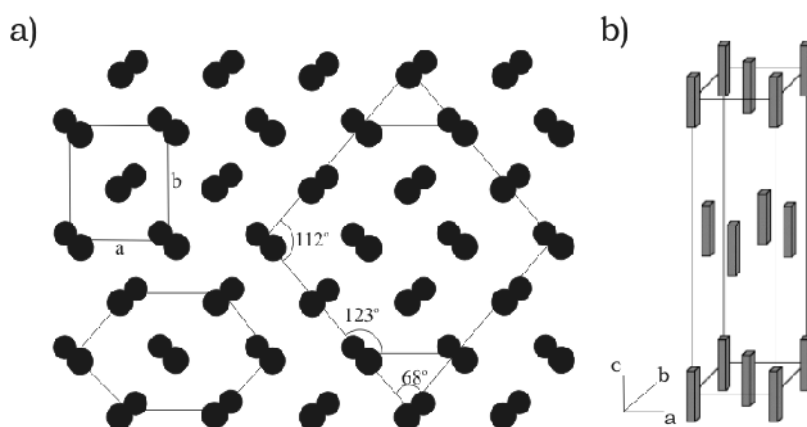


Abb. 3.14: Exemplarische Darstellung einer a) Molekülanordnung innerhalb der (001)-Ebene, b) orthorhombische Elementarzelle.

Das Verhältnis der Wechselwirkungen in den verschiedenen Raumrichtungen bestimmt das

Verhältnis der Wachstumsgeschwindigkeiten der einzelnen Kristallflächen. Infolge der starken lateralen Wechselwirkungen innerhalb einer Gitterebene bei gleichzeitig schwachen axialen Wechselwirkungen wachsen die Alkane in Form großer, rhombischer oder rautenförmiger Plättchen [AME55], [DOR83]. Innerhalb einer Molekülschicht sind die Ketten annähernd hexagonal gepackt; die Längsachsen der Ketten stehen senkrecht zur Plättchen-ebene. In Abb. 3.15 ist die innere Struktur der Kristalle schematisch dargestellt.

Die Stapelung zweier Schichten erfolgt leicht versetzt, wie es auch bei dichten Kugelpackungen der Fall ist (Schichtenfolge ABAB). Daraus folgt, dass entlang der Kettenachse erst nach zwei Molekülen ein kristallographisch äquivalenter Punkt erreicht wird. Die Elementarzelle (Abb. 3.14b) enthält deshalb vier Moleküle in zwei übereinanderliegenden Ebenen. Diese Struktur ist allen ungeradzahlig Alkanen und allen Alkanmischungen gemeinsam; sie kristallisieren im orthorhombischen Kristallsystem.

Die lange Gitterkonstante c entspricht der Länge zweier Ketten und ist in reinen Alkanen eine lineare Funktion der Anzahl n der C-Atome. Die beiden kurzen Gitterkonstanten a (4,12 Å) und b (3,73 Å) sind für eine orthorhombische Struktur unabhängig von der Kettenlänge, was angesichts der beschriebenen Kristallstruktur offenkundig ist.

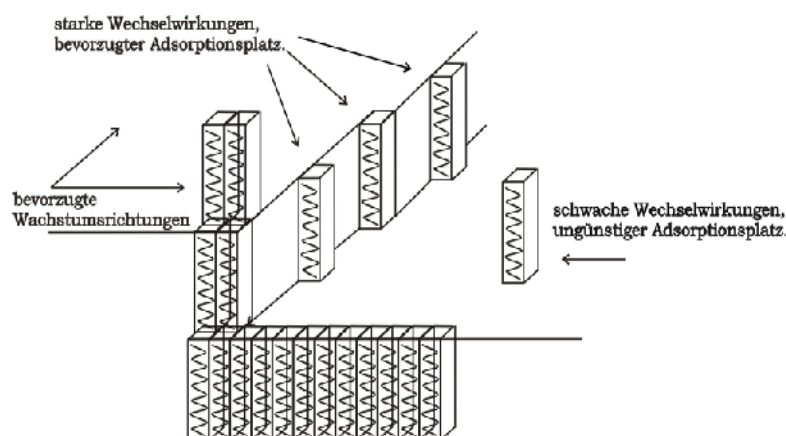


Abb. 3.15: Exemplarische Darstellung einer orthorhombischen Anordnung mit Wechselwirkungen eines adsorbierten Alkans mit den Molekülen des Kristalls.

Weiterhin beobachtet man bei ungeraden Alkanen mit $9 \leq n \leq 45$ und geraden Alkanen mit $n \geq 22$ eine stabile Hochtemperatur-Phase, bei der die in all-trans-Konformation vorliegenden Moleküle sich in einem beliebigen Winkel um ihre Längsachse anordnen sowie verschoben sein können. Diese Phase wird im allgemeinen Rotator-Phase bezeichnet (in Analogie zu Flüssigkristallen). Sie ist der orthorhombischen Phase in der hexagonalen Anordnung der Moleküle ähnlich. Allerdings gibt es keine langreichweitigen, translatorischen Symmetrieelemente, die eine Definition als kristallin erlauben. Vielmehr spricht man von einer hochgeordneten, smektischen Flüssigkristallphase. Die Rotator-Phase ist seit den frühen Arbeiten von Müller [MÜL32] bekannt und ist seitdem erforscht worden. Bis heute sind 5 Rotatorphasen bekannt (Doucet et al. [CRA84], [CRA85], [DOU81], [DOU81a], [DEN83], [DOU84], Ungar et al. [UNG83], [UNG85], Dorset et al. [DOR84], [DOR91], und Sirota et al. [SIR93], [SIR94], [SIR95]. In der R_I Phase sind die Moleküle im Bezug auf die Moleküle im hexagonalen Gitter des Festkörpers nicht verkippt und bilden ein rechteckiges, verzerrt hexagonales Gitter mit einer doppelagigen Stapelfolge („face centered orthorombic“). Die R_{II} Phase ist ebenfalls nicht verkippt, mit einer dreilagigen Stapelsequenz und wird in der Literatur als

rhombohedral bezeichnet. Die R_{III} Phase ist verkippt und triklin, die R_{IV} Phase ist verkippt und monoklin. Sirota et al. entdeckten noch eine fünfte Phase R_V , ähnlich der R_I Phase aber mit den Molekülen in Richtung der nächsten Nachbarn verkippt. Die Abhängigkeit der einzelnen Phasen voneinander zeigt sich in der Reihenfolge ihres Vorkommens bei abnehmender Temperatur: $R_{IV} \rightarrow R_{III} \rightarrow R_{II} \rightarrow R_I \rightarrow R_V$ [SIR93]. Die Abb. 3.16 zeigt das Phasendiagramm in Abhängigkeit der Kettenlänge und Schmelztemperatur T_m .

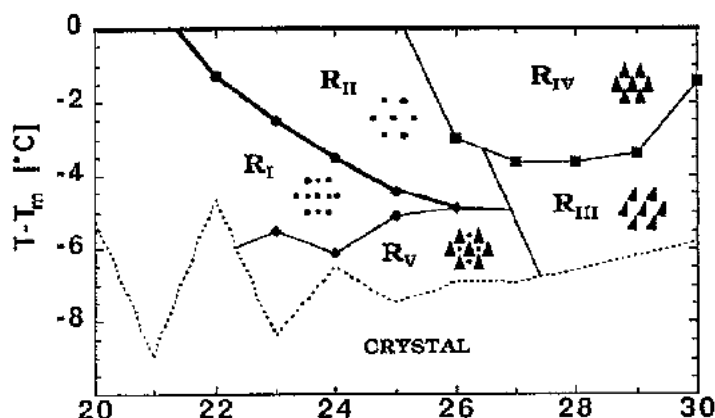


Abb. 3.16: Temperatur-Kettenlänge-Phasendiagramm der Rotatorphasen der n -Alkane nach [SIR94a].

Die Wachstumsgeschwindigkeit, welche eine typisch anisotrope Kristalleigenschaft ist, wird durch die Parallelverschiebung der Kristallflächen pro Zeiteinheit beschrieben und ist von der Temperatur, dem Druck und der Übersättigung abhängig. Das Verhältnis der Wachstumsgeschwindigkeiten der einzelnen Flächen ist für die Ausbildung der entsprechenden Kristallflächen an einem Kristall verantwortlich, so dass aus den gleichen Keimen Kristalle verschiedener Gestalt resultieren können. Somit bestimmt auch das Verhältnis der Wechselwirkungen in den verschiedenen Raumrichtungen das Verhältnis der Wachstumsgeschwindigkeiten der einzelnen Kristallflächen [BOR97] (Abb. 3.15). Infolge der starken lateralen Wechselwirkungen innerhalb einer Gitterebene bei gleichzeitig schwachen axialen Wechselwirkungen wachsen die Alkane in Form großer, rhombischer oder rautenförmiger Plättchen [AME55]. Innerhalb einer Moleküllage sind die Ketten wiederum verzerrt hexagonal gepackt und die Längsachsen der Ketten stehen senkrecht zur Plättchenebene. Die Flächen in Richtung der geringsten Wachstumsgeschwindigkeit dehnen sich im Lauf des Wachstums eben relativ aus, während Flächen in Richtung größerer Wachstumsgeschwindigkeit kleiner werden und verschwinden können. Die endgültige Wachstumsform des Kristalls wird somit von den Kristallflächen in Richtung der geringsten Wachstumsgeschwindigkeit abgegrenzt (Abb. 3.17).

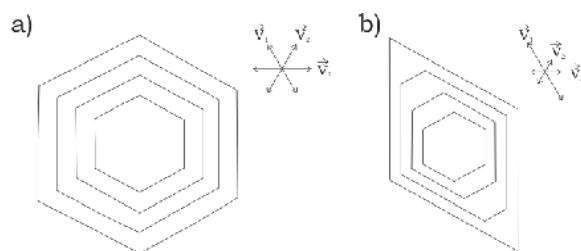


Abb. 3.17: Wachstumsform mit keinem oder nur geringem a) oder großem b) Unterschied der Wachstumsgeschwindigkeiten [AME55].

Hinzu kommt die in Abb. 3.19 erkennbare Schraubenversetzung als Paraffin-typischer Defekt. Generell stellt die Modellvorstellung eines idealen Kristalls als dreidimensionale periodische Anordnung von Atomen oder Molekülen nur eine Näherung für einen realen Kristall dar, in dem Störungen der exakten atomaren Ordnung auftreten können. Diese Bau- oder Stapelfehler lassen sich bezüglich ihrer Reichweite in die Kategorien Punktdefekte, Liniendefekte und Flächendefekte einteilen. Bei Punktdefekten handelt es sich um Störungen der Zusammensetzung einzelner Elementarzellen der Kristallstruktur, die in der Größenordnung von Atomen bzw. Gitterkonstanten liegen und somit als punktförmig zu definieren sind. Baufehler mit flächigen Ausdehnungen werden zum einen durch das Angrenzen von zwei Kristallen an sogenannten Korngrenzen oder durch die Anordnung einer Atomschicht in einer anderen Position gegenüber der vorangegangenen (Stapelfehler) hervorgerufen. Liniendefekte sind Stapelfehler, die als Versetzungen in Erscheinung treten und entlang der Versetzungslinien verlaufen. Bei diesen Versetzungen wird zwischen Stufenversetzungen und Schraubenversetzungen unterschieden. Die Verschiebung von zwei Gitterteilen wird durch einen Verschiebungsvektor („*Burgers-Vektor*“) repräsentiert, der bei einer Stufenversetzung senkrecht auf der Versetzungslinie steht und bei einer Schraubenversetzung parallel zu dieser verläuft. Ein Kristall mit einer Schraubenversetzung besteht im Bereich der Versetzungslinie nicht mehr aus übereinander gestapelten Netzebenen wie im ungestörten Gitter, sondern aus einer einzigen Gitterfläche, welche sich ähnlich einer Wendeltreppe durch die Struktur windet. Die Schraubenversetzung spielt beim Kristallwachstum eine wichtige Rolle, da sich Adsorbate an einer Stufe, die während des Wachstums erhalten bleibt, aus energetischer Sicht besonders günstig anlagern können [BOR97].

3.4.2 *Polymorphismus der Alkohole*

Festkörperstrukturen von Alkanen sind vielfältig; genauso komplex und reichhaltig ist der Polymorphismus der n-Alkanole (engl. „normal fatty alcohol“), der aber aus den beobachteten Strukturelementen der Alkane abgeleitet werden kann. Dennoch sind auf diesem Sektor wenig Untersuchungen bekannt geworden.

Die Kristallstrukturen der langkettigen Alkohole leiten sich von denen der n-Alkane ab. Zur Berechnung der Länge eines primären Alkohols gilt:

$$H_a = 4,4 \text{ \AA} + 1,2 \text{ \AA} \cdot (n - 2)$$

H_a ist die Gesamtlänge des Moleküls, n entspricht der Anzahl der C-Atome, $4,4 \text{ \AA}$ entsprechen der Näherung des C-H Abstandes der endständigen Methylgruppe plus der Projektion des C-O-H Bindungsabstands, der etwas geringer ausfällt als der einer Methylgruppe. So ergaben die Messungen der Kristallstruktur von n-Eicosanol (C20) unterschiedliche C-C Abstände innerhalb einer Molekülkette, abhängig von der Entfernung zur OH Gruppe. Für die O-C Bindung wird ein Wert von $1,407 \text{ \AA}$ bestimmt, für C1-C2 ein Bindungsabstand von $1,498 \text{ \AA}$ und für die restlichen C-C Bindungsabstände $1,54 \text{ \AA}$. So weicht auch die antiperiplanare Konformation der Kette signifikant vom idealen Wert von 180° ab und liegt zwischen $175,77^\circ$ und $179,04^\circ$ [MIC00].

n-Alkohole sind die einfachste Gruppe der substituierten Alkane. Eine einzige OH Gruppe ist gegen ein Wasserstoffatom am Ende der aliphatischen Kette ausgetauscht. Für die n-Alkohole mit 12 bis 20 Kohlenstoffatomen sind zwei stabile Kristallphasen bekannt, die β -Phase und die γ -Phase, beide monoklin. Die β -Phase besteht aus 2 Molekülen in der asymmetrischen Einheit, jedes beschreibt ein anderes Rotationsisomer. Die Isomere liegen im Prinzip in einer all-trans Konformation vor, nur für ein Isomer ist die OH Gruppe gauche zur Kette orientiert. Diese Phase wird vorwiegend für die ungeraden Kettenlängen C13, C15 C17 C19 beobachtet. Die γ -Phase liegt auch in der all-trans-Konformation vor und wird vorwiegend bei geradzahligem Ketten beobachtet. Am Schmelzpunkt der Verbindungen gehen beide Phasen in eine, analog zu den Alkanen, Rotator-Phase über. Dieser Phasenübergang in die monokline Rotatorphase findet bereits einige Grad unter dem jeweiligen Schmelzpunkt statt. Ein interessanter Fakt ist die Tatsache, dass für C18 und C20 Alkohole nach Abkühlung aus der Rotator-Phase die monokline und metastabile β -Phase beobachtet wird, der fest-fest Phasenübergang in die γ -Phase vollzieht sich bei Raumtemperatur über einen längeren Beobachtungszeitraum von bis zu mehreren Monaten. Bei Raumtemperatur konnte kein γ - β Übergang beobachtet werden [VEN03]. Längerkettige Alkohole sind bislang kaum in der Literatur beschrieben. Für OC wird hier aus [ENS06] zitiert.

Für das Kristallwachstum gilt auch hier: Das Verhältnis der Wechselwirkungen in den verschiedenen Raumrichtungen bestimmt das Verhältnis der Wachstumsgeschwindigkeiten der einzelnen Kristallflächen. Infolge der starken lateralen Wechselwirkungen innerhalb einer Gitterebene bei gleichzeitig schwachen axialen Wechselwirkungen für die bimolekulare Betrachtung wachsen die Alkane in Form rhombischer oder rautenförmiger Plättchen. Innerhalb einer Molekülschicht sind die Ketten wiederum verzerrt hexagonal gepackt; die Längsachsen der Ketten stehen senkrecht zur Plättchenebene. Zwei Lagen Alkoholmoleküle sind über Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verbunden (siehe Abb. 3.18). Diese zusätzliche Stabilisierung erklärt auch den Schmelztemperaturunterschied von 18K

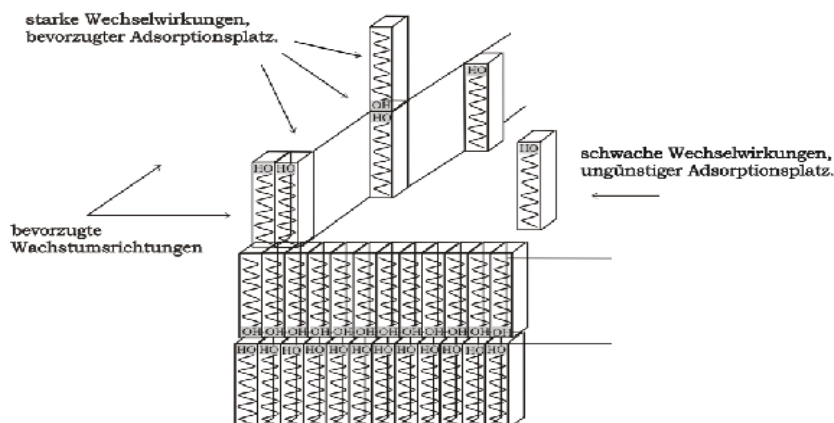


Abb. 3.18: Wechselwirkungen eines adsorbierten Alkohols mit den Molekülen des Kristalls über Van-der-Waals-Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindung. Modell einer orthorhombischen Zelle.

zwischen Octacosan (338 K) und OC (356 K).

Für die Stapelung ergibt sich der allgemeinen Auffassung nach die Ausbildung von über H-Brücken verknüpften Bilagen. Die Beiträge der Wechselwirkungen innerhalb einer Terrasse an Stufenkanten und Kinks sind in Abb. 3.18 gezeigt. Entsprechend dem Modell kristallisieren die langkettigen Alkohole mit $n > 20$ in einer orthorhombischen Anordnung [ENS06]. Alternativ sind für diese Kettenlängen auch monokline Anordnungen beschrieben worden [AME55]. Die typische Kristallform für n -Alkohole ist der Rhombus. Dabei können wie bei den Alkanen auch Schraubenversetzungen beobachtet werden (Abb. 3.19), [AQU77].

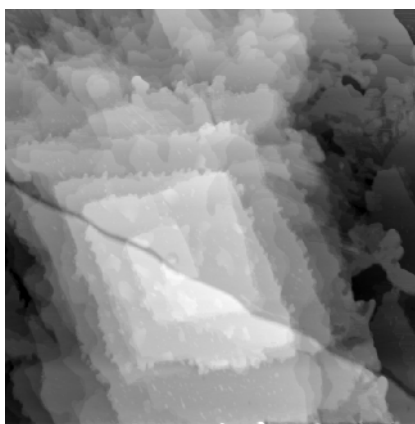


Abb. 3.19: Typische AFM-Aufnahmen der Kristallstrukturen mit Wachstumsspirale für n -Alkohole am Beispiel des OC auf hydrophilem Substrat (Glimmer). AFM-Topographie Aufnahme [9,2 μm^2].

Für das Wachstum aus Lösung kann es auch zur Ausbildung hexagonaler Strukturen kommen, wenn das Wachstum an den $\{010\}$ Facetten (siehe Abb. 3.20) gehemmt ist und die Wachstumsgeschwindigkeiten für alle Flächen annähernd gleich sind (vergl. hier auch Abb.3.17). Wodurch diese Hemmung hervorgerufen wird, klärt sich im Laufe dieser Arbeit und kann im allgemeinen auf einen Lösungsmiteleinfluss zurückgeführt werden. Die Winkel im Rhombus sind für die betrachteten Moleküle definiert. Für Paraffine zeigt sich der spitze Winkel zu $67,1^\circ$ und verändert sich molekülabhängig um 1° bis 2° [AME55]. Die Änderung des stumpfen Winkels ist dementsprechend.

Der mögliche Doppelschichtaufbau für eine orthorhombische und monokline Anordnung ist im Modell der Abb. 3.21 verdeutlicht. Die Wechselwirkungen mit möglichen Lösungsmitteln

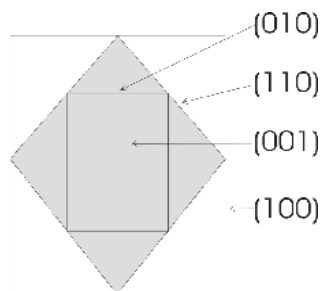


Abb. 3.20: Darstellung der Kristallfacetten eines Paraffin Kristalls mit Blick auf die (001) Ebene.

sind natürlich wegen der OH-Gruppe anders, als im Falle der n-Alkane. Die Möglichkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen ist vielfältig und bestimmt mitunter den Nukleations- und Wachstumsprozess von Amphiphilen. Selbst die Wechselwirkungen mit Oberflächen, ob attraktiver oder repulsiver Art, ist über die Ausbildung von H-Brücken beeinflusst. Daher soll an dieser Stelle detailliert auf die Wechselwirkungskräfte und den Mechanismus der H-Brücken eingegangen werden.

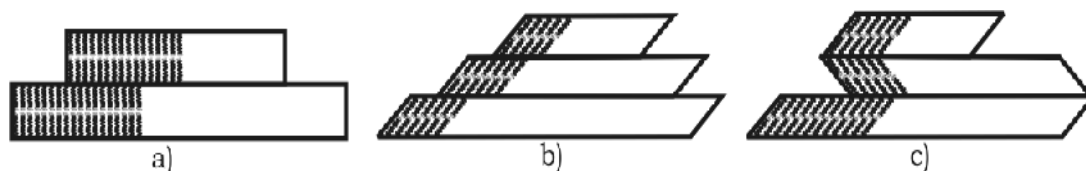


Abb. 3.21: Möglicher Doppelschichtaufbau und Stapelfolge für orthorhombische γ -Phase a) und monokline β -Phase der n-Alkohole b) und c) nach [AME55], [WAH79].

Eine H-Brückenbindung wird heutzutage als Überlagerung von fünf Energiebeiträgen ähnlicher Größenordnungen [COU54], [TSB54], [PRI01] betrachtet. Diese sind:

die elektrostatische oder Coulomb-Energie, die Austausch-Abstoßung, die Polarisationsenergie, die Charge-Transfer-Energie oder kovalente Bindung und Dispersionskräfte.

Über größere Entfernungen sind die Wechselwirkungskräfte der H-Brücken im wesentlichen elektrostatischer Natur. Jedoch kommt es bei kurzen Abständen zur Abstoßung zwischen den Elektronen sowie zur Delokalisierung von Elektronen aus den π -Orbitalen der freien Elektronenpaare der Akzeptoren in ein antibindendes σ^* -Orbital der Protonendonoren. Molekülorbital-Simulationen zeigen, dass 0.01 bis 0.03 Elektronen im Zuge der H-Brückenbildung übertragen werden. Typische Energien für H-Brücken in der Gasphase liegen im Bereich von 100 bis 400 meV. Sie sind also sehr viel geringer als die Energien von kovalenten Bindungen, aber größer als Dipol- oder London-Dispersions-Kräfte (< 100 meV). Bei geladenem Donor oder Akzeptor wird die elektrostatische Anziehung erhöht und folglich werden die Beiträge der Wasserstoffbrücken viel stärker (200-800 meV) [DES04]. In Lösungen hängt die Stabilität von H-verbrückten Komplexen stark vom Lösungsmittel ab. So sind in Lösungsmitteln wie Chloroform, die selber keine Wasserstoffbrücken bilden können, die Komplexe gewöhnlich am stabilsten. In Lösungsmitteln, die selbst als H-Brückendonoren oder -akzeptoren fungieren können, sind die Bindungskonstanten zwischen den komplementären Molekülen aufgrund der Bildung konkurrierender H-Brücken zum Lösungsmittel geringer. Als Beispiel sei hier der Ethanol genannt. Qualitativ bedeutet dies für die zu betrachtenden OC Moleküle, dass die H-Brücken in Chloroform stabiler sind als in Ethanol,

hier also Dimere schon in Lösung vorliegen. Selbst für das Phenylheptan, das in dieser Arbeit verwendete Lösungsmittel, kann über das π -Elektronensystem des benzoiden Rings eine Wechselwirkung, wenn auch nur eine geringe, mit den OH-Gruppen des Alkohols angenommen werden. Ebenso kann die aliphatische Kette des Phenylheptans mit dem aliphatischen Teil des OCs wechselwirken. Die Einflüsse von Lösungsmitteln und Oberflächen auf die Nukleation und das Wachstum von dünnen Filmen des OCs werden im weiteren in dieser Arbeit anhand von ausgewählten Experimenten genauer analysiert.

3.4.3 Grenzflächenverhalten und Oberflächengefrieren

Theorie und Experiment zeigen, von wenigen Ausnahmen abgesehen, dass bei Festkörpern kurz vor dem Schmelzpunkt eine ungeordnete Oberflächenphase mit einer hochgeordneten Volumenphase koexistiert. Dies bedeutet, dass sich die Oberfläche eines Kristalls einige Grad unterhalb des eigentlichen Schmelzpunktes beginnt zu verflüssigen. Dieses Phänomen nennt man „*surface melting*“, es kommt bei fast allen Schmelzvorgängen von Festkörpern vor [FRE85], [DOS91]. Das Verhalten der n-Alkane jedoch ist einzigartig, sie zeigen das Phänomen des „*surface freezing*“ oder Oberflächengefrierens, wie in Abb. 3.22 illustriert. Dies bedeutet, dass die Schmelztemperatur der Alkan-Moleküle an Grenzflächen *höher* ist als im Volumen.

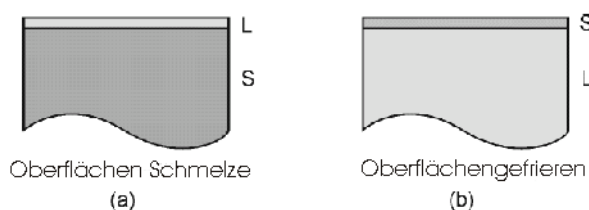


Abb. 3.22: Schematische Zeichnung des Oberflächen-induzierten Schmelzvorgangs eines halb-unendlichen Festkörpers a), und des Oberflächengefrierens der Oberfläche einer halb-unendlich ausgedehnten Flüssigkeit b) (L, S-liquid / solid).

Alkane bestimmter Kettenlängen bilden oberhalb ihres Schmelzpunkts eine feste Oberflächenschicht. Dieses Verhalten wurde zum ersten mal von Earnshaw et al. [EAR92], [WU93a] an der flüssig/Dampf-Grenzfläche entdeckt. Die Alkane waren bis zu diesem Zeitpunkt die einzigen Flüssigkeiten, die ein solches Verhalten zeigten. Inzwischen sind auch andere Systeme bekannt, wie z. B. die fest/Dampf-Grenzfläche von SiO_2 [MER97]. Von der Gruppe der Flüssigkristalle weiß man, dass hier geordnete Oberflächenschichten mit isotropen (flüssigen) Volumen-Phasen koexistieren können [OCK86]. Dabei treffen smektische Oberflächenschichten auf nematische oder isotropische flüssige Phasen. Doch im Gegensatz zu den Alkanen kann man diese Oberflächenschichten nicht als wahre kristalline Phasen bezeichnen. Sie werden als hexatische Phasen beschrieben [SIR87].

Der Temperaturunterschied ΔT zwischen der Schmelztemperatur T_m im Gleichgewicht und der Temperatur T , bei der die feste Oberflächenschicht entsteht, ist bei den Alkanen abhängig von der Kettenlänge. Diese Abhängigkeit ist in Abb. 3.23 zu sehen. Wie man dort sieht, existiert eine feste Oberflächenschicht nur für Alkane mit Kettenlängen von $n \geq 15$. Verallgemeinernd kann man die Stabilität der festen Phasengrenze als Balance zwischen der freien Energie der Grenzfläche und/oder entropischen Effekten definieren. Bei $n = 15$ beträgt ΔT

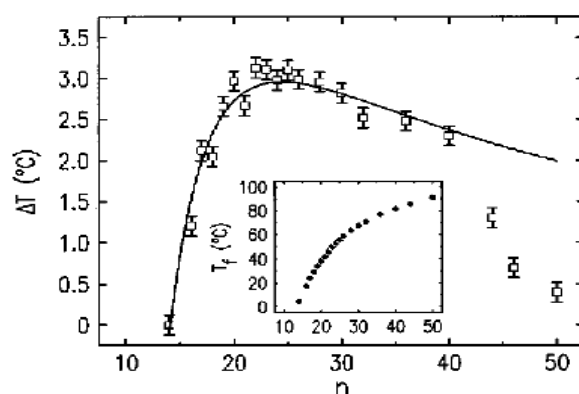


Abb. 3.23: Temperaturdifferenzen zwischen Oberflächengefrieren und Schmelzpunkt. Temperaturverlauf des Schmelzpunkts in Abhängigkeit von der Kettenlänge (Inset) [WU93].

ca. 1K. Mit zunehmender Kettenlänge steigt die Temperaturdifferenz etwas an. Bei $n = 16$ und $n = 17$ beträgt sie schon ca. 2K. Für noch längere Ketten steigt die Differenz auf über 3K, um dann langsam wieder abzunehmen, wie es in Abb. 3.23 gezeigt ist. Die Röntgenbeugungs- und Röntgen-Reflexionsexperimente zeigten weiterhin, dass die Oberflächenschicht, sowohl für geradzahlige als auch ungeradzahlige Alkane, in der Rotatorphase (R_{III} , R_{II}) vorliegt. Somit können diese die feste Oberflächenschicht direkt als Keim verwenden und daran weiterwachsen. Die geraden Alkane mit $n < 22$ hingegen gefrieren in die triklin Phase. Gerade Alkane mit $n > 22$ gefrieren wieder in die Rotatorphase. Im allgemeinen können diese Schmelzen unterkühlt werden.

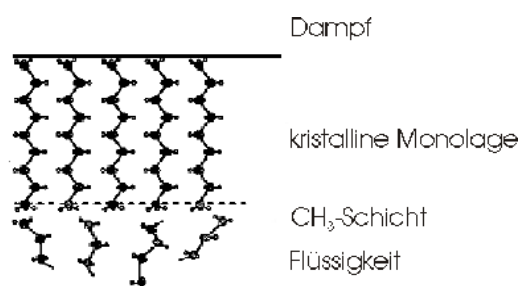


Abb. 3.24: Die kristalline Oberflächenschicht der n -Alkane auf der flüssigen Volumen-Phase [OCK97].

Die geordnete Oberflächenschicht ist eine hexagonal gepackte Monolage mit vertikal angeordneten Molekülen bis $n < 30$. Für Kettenlängen von $30 \leq n < 44$ verkippfen die Moleküle in Richtung der nächsten Nachbarn (von $C30 = 5^\circ$, bis $C44 \sim 23^\circ$), ab $n \geq 44$ verkippfen sie in Richtung der übernächsten Nachbarn. Mit diesem „Tilt“ ist natürlich auch eine Vergrößerung der in-plane Gitter-Konstanten verbunden. Alle diese Modifikationen, mit Ausnahmen, können als Rotatorphase bis $n < 44$ zusammengefasst werden. Ab $n \geq 44$ kann die Phase als fest, kristallin beschrieben werden. Für Alkane mit $n > 50$ wurde kein „Surface Freezing“-Effekt mehr beobachtet (siehe auch Abb. 3.24).

Neuere Messungen zeigten, dass auch einige primäre langkettige Alkohole, wenn auch nicht so deutlich, den Effekt des Oberflächengefrierens („surface freezing“) zeigen [GAN98]. Die feste Grenzschicht besteht hier im Gegensatz zu den Alkanen aus einer doppelwandigen Schicht, einer „Bilage“ (ist nur bei geradzahliger Anzahl von Kohlenstoffatomen gültig). Wie auch bei den Alkanen tritt dieser Effekt nur bei bestimmten Kettenlängen der Moleküle auf. Für trockene Alkoholschmelzen konnte für Kettenlängen von $16 \leq n \leq 28$ eine Doppelschicht

an der Phasengrenze beobachtet werden [GAN98a] (siehe Abb. 3.25). Für $n = 30$ zeigte sich kein „surface freezing“-Effekt³⁵. Grund für das Auftreten der gerade/ungerade Abhängigkeit ist die ungünstige Ausrichtung der Hydroxylgruppe relativ zur Molekülachse bei ungerader Anzahl der Kettenglieder. Eine für Wasserstoffbrücken energetisch günstige Ausrichtung mit optimalem Abstand H-OH von 2,8 Å tritt nur bei den Alkoholen mit gerader Anzahl der Kettenglieder auf. Dies wird durch Untersuchungen an Langmuir-Monolagen bestätigt, die für Alkohole und deren Derivate, abhängig von n (ob gerade oder ungerade) für die jeweilige Gruppe, identische Längen der Wasserstoffbrücken und dementsprechende Anordnungen ergeben haben [GAO88].

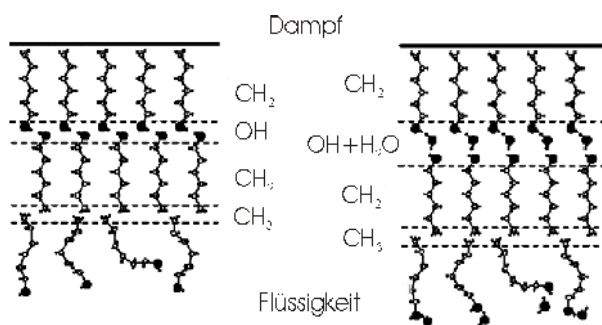


Abb. 3.25: Oberflächlich gefrorene Phase aliphatischen Alkohols. Im Bild links interagieren die OH Gruppen der Alkohole direkt miteinander und bilden eine Bilage. Auf der rechten Seite der Abbildung ist die Doppellage Alkohol gezeigt mit zusätzlicher interkalierter Wasserschicht [GAN98a].

Die Hydroxylgruppen der oberen und unteren Schicht liegen zueinander gerichtet und bilden die Mitte der Bilage. Diese Geometrie erlaubt die Stabilisierung dieser Bilage durch Wasserstoffbrückenbindungen. Die Strukturen können für die genannten Kettenlängen, wiederum als Rotatorphase bezeichnet werden, die abhängig von der Gliederzahl n erneut eine Verkipfung der vertikal orientierten Moleküle mit steigendem n aufweist. Für $16 \leq n \leq 28$ nimmt der Tilt von 5° auf 17° zu. Die Temperaturdifferenz ΔT zwischen dem Volumenschmelzpunkt und dem Oberflächengefrieren ist für die untersuchten Kettenlängen $< 1\text{ K}$. Die intermolekularen Kettenabstände betragen für alle $n \sim 4,83 \text{ Å}$ [GAN00a].

Eine Besonderheit tritt bei Octacosan-1-ol, dem zentralen Molekül dieser Arbeit, auf. Hier zeigen die „in plane diffraction peaks“ und die Bragg-Stäbe [GAN98a] deutlich, dass die feste Grenzschicht dieses Alkohols einen kristallinen Charakter aufweist. Dementsprechend kann sie nicht mehr als Rotatorphase klassifiziert werden. Die Moleküle in dieser Phase sind zueinander verkippt (entsprechen also obiger Aussage) und liegen in einer leicht verzerrten hexagonalen Anordnung vor.

In Gegenwart von Wasserdampf können Wassermoleküle in die Alkohol-Bilage interkalieren. Zwischen den beiden Lagen, an den Positionen der Wasserstoffbrückenbindungen, befindet sich nun pro 2 Alkoholmolekülen ein zusätzliches Wassermolekül. Es erfolgt eine Stabilisierung der Bilage mit einer Verdopplung von ΔT als auch einer Verschiebung zu kleineren Tiltwinkeln in Abhängigkeit von n .

Für die kleinen Wassermoleküle besteht scheinbar keine Energiebarriere für die Interkalation in das Zentrum der Doppelschicht. Parallelexperimente mit kleinen Diolmolekülen, 1, 3 - Propandiol zeigten keine Einlagerung dieser Moleküle in die Ebene der Wasserstoffbrücken.

³⁵ Andere Kettenlängen für $n > 30$ wurden bis zum heutigen Tage nicht untersucht. Daher gibt es auch keine Aussagen, über das Auftreten von Surface Freezing-Effekten bei diesen Molekülen.

Hier existiert eine Energiebarriere, die bei gegebenen Versuchsbedingungen nicht überschritten wird, wobei die hydrophoben Alkylketten der Diole für diesen Effekt verantwortlich sind [GAN98].

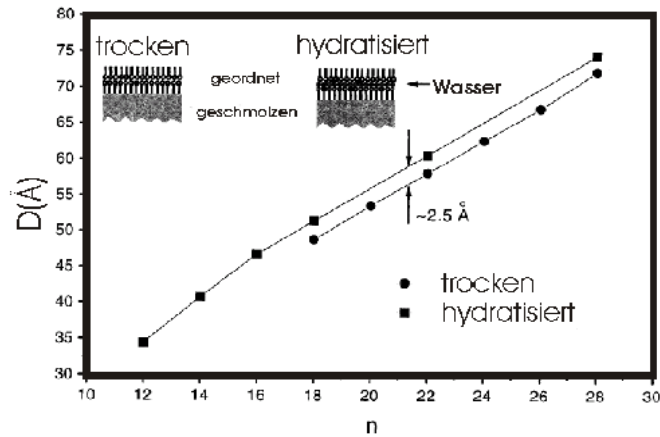


Abb. 3.26: Quellung der Oberflächen-Bilage durch interkaliertes Wasser. Eine gleichmäßige Quellung von $2,5 \text{ \AA}$ konnte beobachtet werden [Gang00].

Wasser als Zwischenschicht in den Alkohol-Bilagen vergrößert die Schichtdicke um $2,5 \text{ \AA}$ (Abb. 3.26). Überträgt man diesen Wert auf die Octacosan-1-ol Doppellage, resultiert eine Schichtdicke von $\sim 7,91 \text{ nm}$ (ohne Wasser $\sim 7,66 \text{ nm}$).

Kapitel 4) Prototypische Strukturen von natürlichem Weizen-Wachs auf artifiziellen Modelloberflächen

Die Entstehung der Kristallformen epikutikularer Wachse auf einer Weizenblattoberfläche und die damit verbundenen Wachstumsmechanismen sind bislang noch nicht ausreichend untersucht. Welche Einflüsse die pflanzliche Oberfläche auf das Wachstum der Kristalle ausübt, ist ebensowenig bekannt. Daher wurde zu Beginn dieser Arbeit das natürliche Wachsgemisch auf unterschiedliche, aber definierte Oberflächen aufgebracht. Bekannt sind einerseits die Polaritäten der Oberflächen von HOPG, Glimmer und einer oxidischen Siliziumoberfläche, wie auch die Strukturen und interatomare Abstände der äußersten Atomlagen. Ziel ist es, durch einfache Rekristallisationsexperimente des natürlichen Gemisches mittels „Drop Casting“ aus Chloroform erste Anhaltspunkte für das Wachstum epikutikularer Wachse zu erhalten. Die AFM-Abbildungen in den folgenden Kapiteln zeigen das Deposit einer nativen Wachsmischung aus Chloroform auf diesen Substraten. Die AFM-Messungen wurden im „Tapping Mode“ (MAC®) an Luft und bei Raumtemperatur durchgeführt. Die relative Luftfeuchtigkeit betrug zum Zeitpunkt der Messung etwa 55%.

4.1 Die Substrate

4.1.1 Das Silizium

Das Substrat für diese Experimente sind oberflächlich oxidierte (100/111)-Siliziumwafer. Der Oxidfilm ist mehrere μm stark und kann als amorph betrachtet werden. Silizium hat 4 Valenzelektronen, die zu sp^3 -Orbitalen hybridisieren. Es kristallisiert in der Diamantstruktur. Die Gitterkonstante beträgt $5,43 \text{ \AA}$. Die natürliche Spaltfläche des Si ist die (111)-Fläche. Die technologisch wichtigste Oberfläche ist die (100)-Fläche. Durch Lagerung der Silizium-Wafer an Luft bildet sich eine Oxidschicht. Diese Oxidschicht besteht aus amorphem SiO_2 . Die amorphe Struktur bewirkt, dass die Bindungswinkel und Bindungslängen der Si-O-Bindung stark variieren. Die geordnete Modifikation eines SiO_2 -Kristalls ist der Quarz. Durch die Oxidation an Luft bilden sich in der Oxidschicht nicht nur Si-O-Si-Bindungen sondern auch Si-OH-Gruppen. Diese Si-OH-Gruppen machen die Oberfläche hydrophil, da Wasser über Wasserstoffbrückenbindungen an die Oberfläche koppeln kann. Das Oxid wird auch als nasses Oxid bezeichnet. Eine Oxidation unter Wasserausschluss ergibt ein trockenes Oxid. Ein trockenes Oxid hat allerdings durch Lagerung an Luft an der Oberfläche eine Schicht nassen Oxids. Die Oxidschicht wandelt sich durch das Wasser aus der Atmosphäre um. Eine Lagerung von trockenem Siliziumoxid ist nur unter Wasserausschluss oder im Vakuum möglich. Durch Heizen kommt es zur Dehydratisierung der Oberfläche und es kann sich eine hydrophobe Oberfläche bilden [MAB98].

4.1.2 Der HOPG

Graphit ist unter Normalbedingungen die thermodynamisch stabile Modifikation des Kohlenstoffs. Es liegt eine Schichtstruktur vor, innerhalb derer zwischen jedem sp^2 hybridisierten Atom und den drei nächsten Nachbarn kovalente Bindungen existieren. Die an der Hybridisierung nicht beteiligten Valenzelektronen besetzen die zur Schichtebene senkrecht

stehenden p^z -Orbitale. Die p^z -Orbitale bilden ein delokalisiertes π -System und verursachen zweidimensionales metallisches Verhalten. Dementsprechend ist die Leitfähigkeit entlang der Ebenen hoch ($2,6 \times 10^4 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$). Die Leitfähigkeit senkrecht zu den Schichten ist um vier Größenordnungen kleiner als entlang der Schichten. Die Kohlenstoffatome einer Schicht erzeugen ein aus Hexagonen bestehendes, wabenförmiges Gitter (Abb. 4.1). Der Abstand zwischen den nächsten kovalent gebundenen Nachbarn beträgt $1,42 \text{ \AA}$. Die 6 übernächsten Nachbarn sind $2,46 \text{ \AA}$ voneinander entfernt.

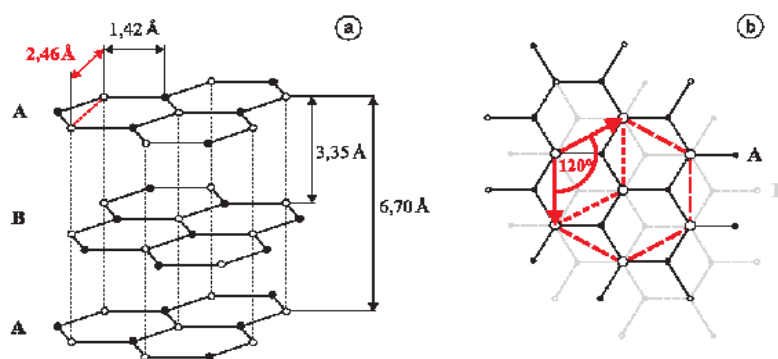


Abb. 4.1: Vereinfacht dargestellte Gitterstruktur des Graphits. \circ und \bullet entsprechen jeweils kristallographisch identischen (symmetrieäquivalenten) Kohlenstoffatomen (α - und β -Atome). a) Perspektivische Seitenansicht, b) Aufsicht auf die oberste Schicht (Basalfläche) A mit angegebenen Einheitsvektoren der hexagonalen Graphitgitter-Elementarzelle, hellgrau die darunterliegende Schicht B.

Die aufeinanderfolgenden Schichten sind gegeneinander versetzt so angeordnet, dass 50% der Kohlenstoffatome einer Schicht direkt über bzw. unter den Zentren der Hexagone der benachbarten Schicht liegen. Die Stapelfolge ist A-B-A-B. Die Gitterkonstante in z -Richtung wird durch den Abstand zur übernächsten Schicht festgelegt und beträgt $6,70 \text{ \AA}$. Graphit zeigt Polytypie. Im allgemeinen findet man im Graphit eine hexagonal dichteste Packung, nur selten jedoch auch eine kubisch dichteste Packung. Hier treten Stapelfehler bzw. gemischte hexagonal und kubisch dichteste Packungen auf. Graphit besitzt eine rhomboedrische Kristallstruktur mit den Raumgruppen $P6_3/mmc$ und $R3hm$. Die zweidimensionale Punktgruppen-Symmetrie der (0001)-Oberflächenschicht der Kristalle kann formal als $3m$ bezeichnet werden, aber aufgrund der nicht äquivalenten Positionen der Kohlenstoffatome im Gitter beschreibt man die Punktgruppe besser als $6mm$. Aufgrund der schwachen van-der-Waals und $\pi \rightarrow \pi$ -Wechselwirkung zwischen den Schichten können diese leicht voneinander getrennt werden. Dies geschieht am einfachsten durch Aufkleben und Abziehen eines Klebestreifens. So entstehen atomar flache, einkristalline Terrassen, die sich über einige μm^2 erstrecken (Abb. 4.2). Die Oberfläche des Schichtkristalls ist chemisch inert und es tritt aufgrund von unterschiedlichen Ausrichtungen der einzelnen einkristallinen Bereiche Domänenbildung auf. Dies schließt eine Verkipfung der einzelnen Domänen zueinander mit ein. So hergestellte Graphit-Oberflächen besitzen eine hydrophobe, relativ elastische, leicht polarisierbare und aromatische Oberfläche. Amphiphile, Porphyrine, Alkane oder auch polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe bilden 2D geordnete Monoschichten von kristalliner Ordnung. Alle genannten Verbindungen werden dabei bezüglich ihrer Molekülachse planar auf der Oberfläche physisorbiert. Die durch die adsorbierte Moleküle entstehenden Überstrukturen reflektieren häufig kristallografische Elemente der Graphitstruktur. So nehmen Lamellen aus verzahnten Amphiphilen Winkel von 60° zueinander ein. Die Wechselwirkung des Adsorbats mit der Oberfläche geht auf Van-der-Waals-Kräfte und/oder auch

$\pi \rightarrow \pi$ -Wechselwirkung, falls aromatische Moleküleinheiten vorhanden sind, zurück. Häufig sind die monoschichtbildenden „Van-der-Waals-Moleküle“ wie unfunktionalisierte Alkane nicht ausreichend fixiert, um sie rasterkraftmikroskopisch bei Raumtemperatur charakterisieren zu können. Die durch die Moleküle eingenommene Ordnung reflektiert außerdem ein komplexes Gleichgewicht aus intermolekularen Molekül \rightarrow Molekül-Wechselwirkungen sowie Packungseffekten. Auf Graphit kann, sofern mit STM eine molekulare Auflösung erzielt werden kann, auf intermolekulare Wechselwirkung geschlossen werden. Supramolekulare Aggregate mit Krümmung wie Micellen, deren Bindung auf dem hydrophoben Effekt basiert, „überleben“ die Adsorption in der Regel nicht, sie zerfallen zu planaren Monoschichten.

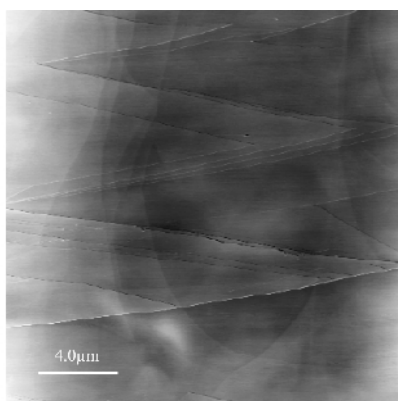


Abb. 4.2: Typische AFM-Aufnahme einer frisch präparierten HOPG-(0001)-Oberfläche (Topographie).

Ein präparativer Vorteil bei der Verwendung des Graphits als Substrat beruht darauf, dass sich bei Beschichtung aus wässrigen oder ethanolischen Lösungen Effekte, die durch Eintrocknung hervorgerufen werden, in Grenzen halten.

4.1.3 Das Mica (Glimmer)

Glimmer (Muskovit) oder Mica hat eine hydrophile, harte, kaum polarisierbare aber ionische Oberfläche und kann in seinen chemischen Eigenschaften daher als komplementär gegenüber Graphit eingestuft werden. Mica ist ein für Tonmineralien typisches Schichtsilikat, wie auch Vermikulit oder Montmorillonit. Seine Kristallstruktur ist eine Sequenz von negativ geladenen, zweidimensionalen Silikatschichten, die durch Kaliumkationen zusammengehalten werden. Aufgrund der unterschiedlichen Bindungsenergien zwischen der ionischen Zwischenschicht und den kovalent gebundenen Silikateinheiten kann Mica in Schichten gespalten werden. Diese Anisotropie ist derart dominierend, dass die Spaltflächen über weite Bereiche in Analogie zum HOPG [JAC31] atomar glatt sind. Diese minimal korrigierten Bereiche können μm^2 umfassen, es ist aber auch schon von cm^2 großen Terrassen berichtet worden [CHY92]. In der Praxis genügt eine Klebefolie, um die Schichten voneinander zu trennen. Die entfernten Schichten sind 1-3 μm stark. Glimmer zeigt Quellvermögen, Wasser oder polare Lösungsmittel können sich zwischen den Schichten interkalieren. Unter Raumbedingungen und an Luft befindet sich auf der Oberfläche ein Wasserfilm, der zur Meniskusbildung führen und hinsichtlich des AFM-Experiments Kapillarkräfte verursachen kann, die eine Beeinflussung des Cantilevers nicht ausschließen. Amphiphile Moleküle

bilden auf Glimmer geschlossene Mono- oder Doppelschichten aus vertikal zur Oberfläche orientierten Molekülen. Hydrophile oder hydratisierte Gruppen sind zur Oberfläche gerichtet. Die Hydrophilie und Polarität dieser Oberfläche kann sich in der Probenpräparation häufig durch Adsorption von Wasser nachteilig auswirken.

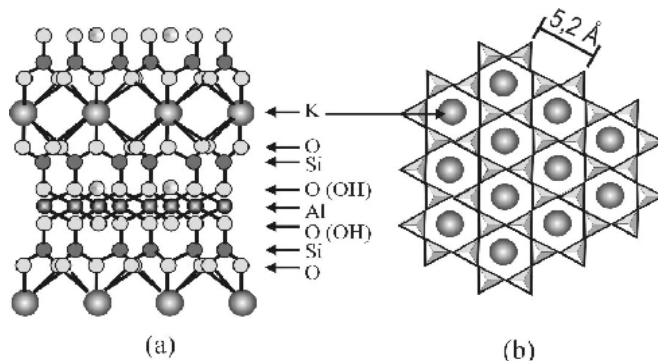


Abb. 4.3: Die Struktur von Mica (Glimmer oder Muskovit)

Betrachtet man eine einzige Mica-Schicht, so erkennt man ein symmetrisches „Sandwich“ von oktaedrisch koordinierten Aluminium Atomen zwischen zwei Schichten aus SiO_4 Tetraedern. Drei von vier dieser tetragonal koordinierten Sauerstoff-Atomen bilden die Schichtgrenze und beschreiben ein planares, hexagonales Netzwerk (Abb. 4.3). Ein Viertel der Silizium Atome ist durch Aluminium ersetzt. Die in die Schicht ragenden Sauerstoff-Atome sind an das zentrale Aluminium gebunden und besetzen die Hälfte der möglichen Oktaederplätze. Die andere Hälfte der Oktaederplätze ist mit Hydroxylgruppen besetzt. Zwischen den SiO_4^- -Doppelschichten befinden sich zwölffach koordinierte Kalium-Atome, die in den Mulden des hexagonalen Netzwerkes liegen. In Übereinstimmung mit dieser Beschreibung kann die chemische Formel wie folgt angegeben werden: $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2)$.

Abhängig vom Entstehungsort des natürlichen Mica kann die chemische Zusammensetzung von der Idealen abweichen. Z.B. kann zweiwertiges Magnesium anstelle von Kalium eingelagert werden.

Nach der Spaltung der Schichten entlang der Kaliumebene befindet sich in etwa jeweils eine Hälfte der Kaliumionen auf jeder der neu entstandenen Grenzflächen ($2 \cdot 10^{14}$ oder $3,5 \cdot 10^{10}$ Mol Ionen/ cm^2 [HER90]). Diese Teilchen lassen sich leicht durch andere, mehrwertige Kationen austauschen. Die Oberfläche hat nun statt einer negativen Ladung eine positive. Entsprechend der chemischen Anforderungen eines Adsorbates kann man sich die Oberfläche entsprechend einstellen, wie es z.B. bei der Adsorption von Nucleinsäuren gemacht wird. Ergebnis ist, dass die Oberflächendiffusion eingeschränkt wird und die Moleküle derart fixiert sind, dass sie mittels AFM in situ untersucht werden können.

In Abb. 4.4 ist die Oberfläche einer im Labor frisch gespaltenen Mica Probe gezeigt. Diese AFM-Aufnahme entstand im „Contact Mode“ mit einem Auflagedruck von mehr als 120 nN. Durch den hohen Auflagedruck wird der auf der Oberfläche haftende Wasserfilm [SED00], [SUZ05] entfernt und man erkennt die Maxima der SiO_4 -Tetraeder [MAR90] der Mica-Oberfläche als hexagonales Netzwerk. Der Abstand der dunklen Mulden beträgt 5,2 Å, welches dem Abstand zweier überbrückter Tetraeder-Einheiten entspricht.

Da bei günstigen Bedingungen (niedrige Luftfeuchtigkeit, idealer Cantilever) zumindest im Friction Mode auch die tatsächliche Sechsringstruktur gefunden werden kann, ist es wahr-

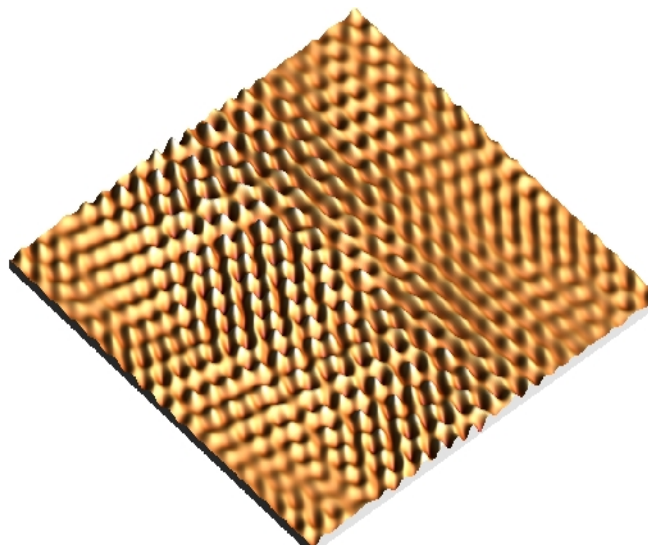


Abb. 4.4: Atomar aufgelöstes AFM-Bild einer frisch gespaltenen Mica-Oberfläche. (10 nm • 10 nm). Aufgenommen im „Contact Mode“, Auflagekraft 10^{-8} N, die Federkonstante des Cantilevers beträgt 0,58 N/m. Jede Erhöhung entspricht einem SiO_4 -Tetraeder mit einer Periodizität von etwa 0,5 nm.

scheinlich, dass die Muster nicht die Kaliumionen der Zwischenschicht, sondern die Lage der Sauerstofftetraeder wiedergeben, allerdings nur jede zweite.³⁶

4.2 AFM-Untersuchungen auf Silizium

Die Oberflächen oxidierten Siliziumwafer sind als glatte und einfach zu reinigende Oberflächen in der biologischen und physikalischen Grenzflächenforschung oft verwendete Substrate. In Abb. 4.5 sind Ausschnitte der mit Wachs beschichteten Silizium-Oberflächen gezeigt. Die Übersichtsaufnahme (a) der Wachsschicht zeigt zwei unterschiedliche Wachstumsstrukturtypen. Der eine auffällige Teil ist dominiert durch Lagenwachstum in Form einer Inselstruktur von ca. 4 µm Durchmesser. Diese Struktur besteht offensichtlich aus diskreten Schichten, deren Kanten keinerlei Ausrichtung oder Vorzugsorientierung zeigen. Die Inselränder zeigen eher eine zufällige Verteilung von Ausbuchtungen. Die Schichten scheinen defektfrei und homogen gewachsen zu sein, zumindest zeigt ihre Oberfläche keine nennenswerte Korrugation. Die Stufenhöhen können anhand des Höhenprofils in Teilbild 4.5 b) und d) abgeschätzt werden. Die Mehrzahl der Stufen sind ca. 8,0 nm hoch. Bei einigen wenigen Stufen beträgt die Höhe nur etwa 4,0 nm (Abb. 4.5 b) und f)). „Gequantelte“ Abstände sind ein erster Hinweis auf eine hochgeordnete, periodische Struktur von vertikal zur Oberfläche orientierten Molekülen gleicher Art. In Frage kommt an dieser Stelle das OC, für das eine Bilagenanordnung ($2 \cdot \text{Moleküllänge (all trans)} = 2 \cdot 3,78 \text{ nm} = 7,56 \text{ nm}$) vermutet werden kann. Diese Art des Schichtwachstums ist nur möglich, wenn sich die einzelnen unterschiedlichen Molekülarten des Wachsgemisches in separierte Phasen auftrennen.

Für Mischphasen und Kokristallisation müssten deutlich differenzierbare Defekte auf den Plateaus zu erkennen sein. Für eine mögliche horizontale Anordnung der Moleküle müssten

³⁶ Es springt der Cantilever aufgrund sogenannter „Stick-Slip-Prozesse“ (Abwechseln von Haft- und Gleitreibung) jeweils um eine ganze Elementarzelle (zwei über eine Ecke verknüpfte Sauerstoff-Tetraeder) weiter.

Prototypische Strukturen von natürlichem Weizen-Wachs auf artifiziellen Modelloberflächen

19 Moleküllagen angenommen werden oder Mischphasen aus vertikal und horizontal angeordneten Molekülen. So könnten die Schichten aus einer oder mehreren Baugruppen bestehen.

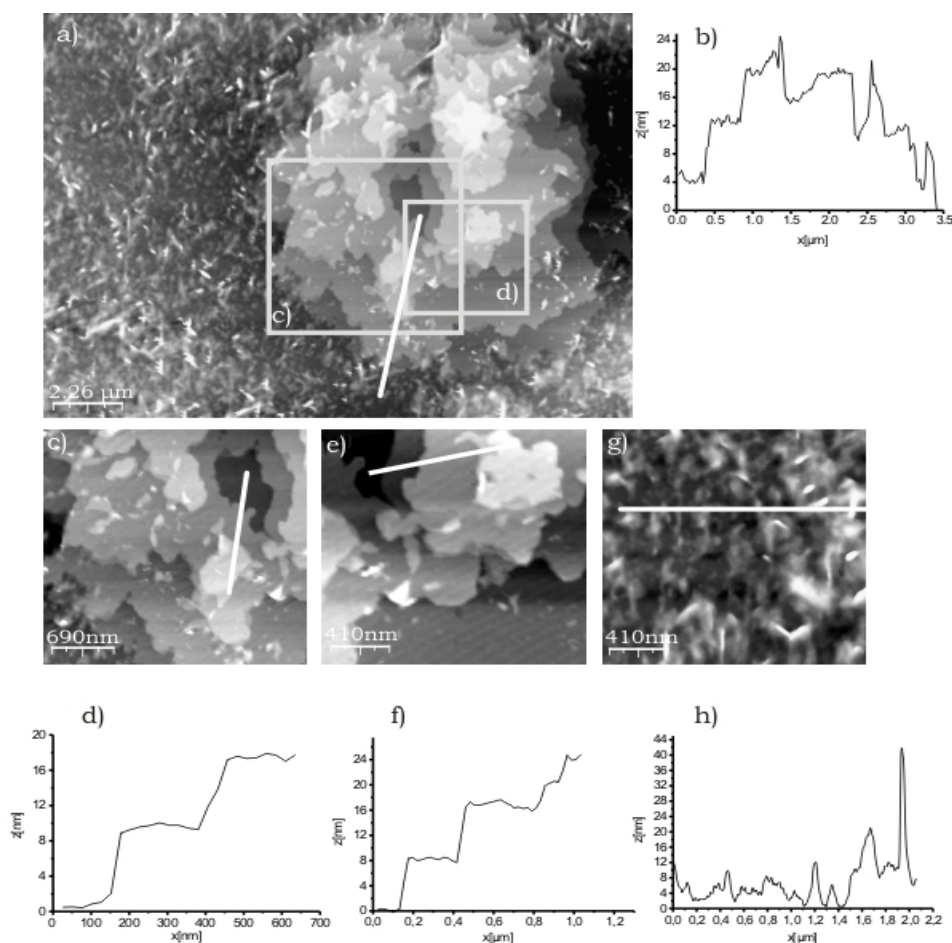


Abb. 4.5: AFM-Topographie-Aufnahme einer Siliziumoxid-Oberfläche, auf die eine natürliche Wachsmischung der epikutikularen Wachse des Weizens aus Chloroform aufgebracht wurde. Abbildung a) zeigt eine Übersichtsaufnahme eines repräsentativen Ausschnitts der Wachsschicht ($11,5 \mu\text{m} \times 11,5 \mu\text{m}$) mit entsprechendem Höhenprofil in Abb. b). Abb. c) ($4,8 \mu\text{m} \times 4,8 \mu\text{m}$) und e) ($2,1 \mu\text{m} \times 2,1 \mu\text{m}$) zeigen Detailausschnitte der Inselstruktur mit entsprechenden Höhenprofilen in d) und f). Abb. g) zeigt einen vergrößerten Bereich neben der Insel ($2,1 \mu\text{m} \times 2,1 \mu\text{m}$) mit entsprechendem Höhenprofil in h).

Der zweite, deutlich differenzierbare Bereich der Probenoberfläche ist in einer Vergrößerung in Teilbild 4.5 g) dargestellt und zeigt eine stark korrigierte Oberfläche, die über weite Bereiche dominant ist. Auffällig sind dabei einzelne, hell abgebildete Stäbchenstrukturen, die in verschiedenen, zufälligen Orientierungen die Unterlage dekorieren. Im Höhenprofil der Abb. 4.5 h) ist die maximale Höhe mit 42 nm abzulesen. Bei genauer Betrachtung der Bereiche zwischen den großen Stäbchen erkennt man deutlich kleinere Stäbchen. Sie sind nicht so deutlich kontrastiert wie die großen Strukturen, was auf die geringe Höhe (2 nm bis 12 nm) über der Oberfläche zurückzuführen ist. Anhand einer einfachen statistischen Abschätzung der Massen der beobachteten Strukturen auf der Si-Oberfläche kann OC als Hauptbestandteil der Strukturen vermutet werden. Keine andere Komponente in dieser Mischung ist in der Lage, derart große Bereiche der Oberfläche zu bedecken. Die Stufenhöhe von ca. 8 nm entspricht ziemlich genau einer Doppellage Moleküle, die von ca. 4 nm einer Monolage.

4.3 AFM-Untersuchungen auf Graphit (HOPG)

Während der Rekristallisation der Wachsmischung auf Graphit zeigen sich gut erkennbare Muster in Abb. 4.6 in Teilbild a), die offensichtlich einer Vorzugsorientierung folgen. Die entstandenen Stäbchen, die entlang dieser Vorzugsrichtung orientiert sind, liegen alle innerhalb eines schmalen Bandes. Diese Bänder werden als Domänen bezeichnet und sind untereinander durch scheinbar zufällig orientierte Bereiche getrennt. Die Höhe der Strukturen schwankt zwischen 20 nm und 68 nm (siehe Höhenprofil in Teilbild b) von Abb. 4.6) Eine mögliche Deutung dieser Vorzugsorientierung ist die Annahme, dass ein Verdampfen des Lösungsmittels und damit die Kontraktion des Lösungsmitteltropfens eine Konvektion und Massenfluss auslöst („Coffee Drop Effect“). Untersucht man andere Bereiche der Graphitoberfläche, so zeigen sich auch Strukturen wie in Teilbild e) von Abb. 4.6. Hier liegen die Streifen nicht parallel zueinander, sondern zeigen eine Winkelabhängigkeit von etwa 120° . Teilbild c) zeigt zwei Typen von Domänen, die auch in einem festen Winkel gegeneinander rotiert sind. Dieser Winkel entspricht in auffälliger Weise dem Winkel zwischen zwei Hauptsymmetrierichtungen der Graphitoberfläche. Scheinbar kann die Oberfläche des Graphits einen Einfluss auf die Orientierung der Strukturen ausüben. Dieses Verhalten kann man als „Templat-Effekt“ bezeichnen. Über das Vorliegen echter Epitaxie, koinzidente oder inkommensurable Epitaxie können zu diesem Zeitpunkt keine Aussagen gemacht werden.

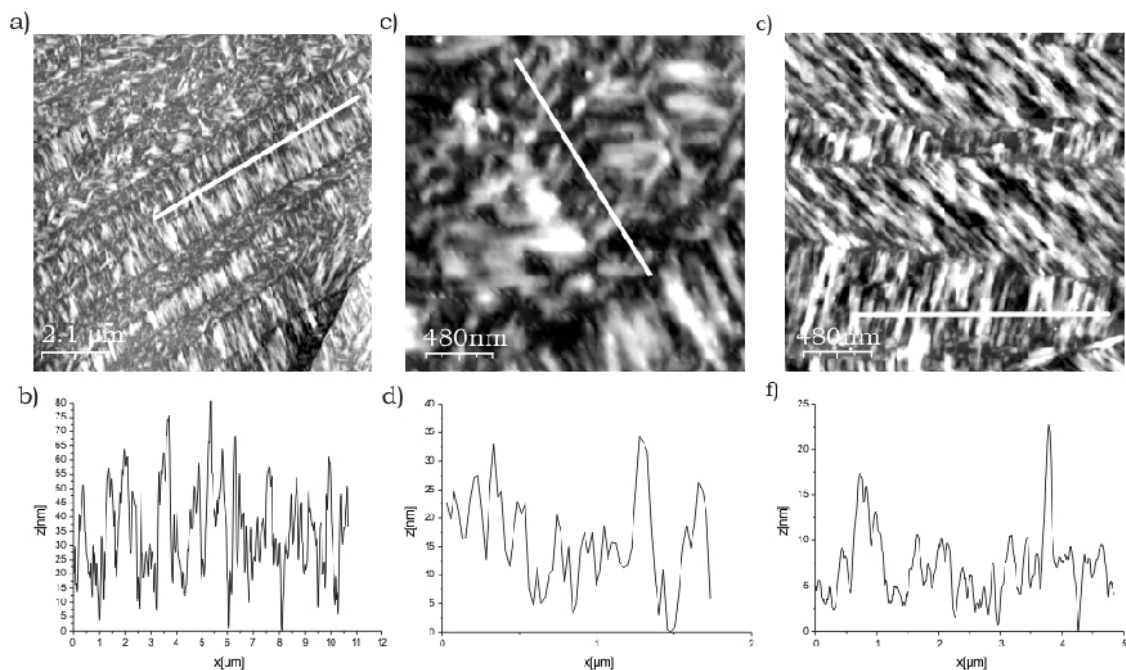


Abb. 4.6: AFM-Topographie-Aufnahmen einer Graphit-Oberfläche, auf der eine natürliche Wachsmischung der epikutikularen Wachse des Weizens aus Chloroform aufgebracht wurde. Die Abb. a) zeigt eine Übersichtsaufnahme eines repräsentativen Ausschnitts der Wachsschicht ($11,5 \mu\text{m} \times 11,5 \mu\text{m}$) und entsprechendem Höhenprofil (weiße Markierung). Die Abbildungen c) und e) zeigen Detailaufnahmen verschiedener Terrassenabschnitte ($4,9 \mu\text{m} \times 4,9 \mu\text{m}$) mit den dazugehörigen Höhenprofilen d) und f).

Verändert man im AFM-Experiment die Messposition auf der Oberfläche, so kann man noch weitere Strukturen auf der Graphitoberfläche identifizieren. Diese sind in Abb. 4.7 a) und b) gezeigt.

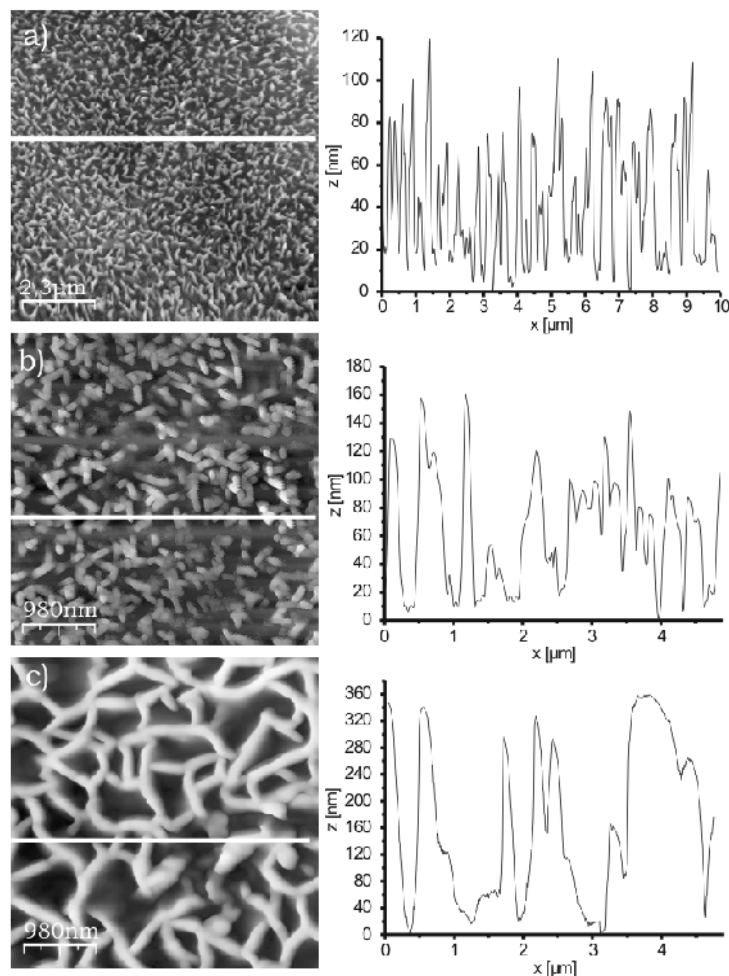


Abb. 4.7: AFM-Topographie-Aufnahmen koexistenter kristalliner Ordnungen von Weizenwachs auf HOPG. a) $10\ \mu\text{m} \bullet 10\ \mu\text{m}$, b) $4,9\ \mu\text{m} \bullet 4,9\ \mu\text{m}$, c) $4,9\ \mu\text{m} \bullet 4,9\ \mu\text{m}$ mit den dazugehörigen Höhenprofilen.

Im Gegensatz zu den zuvor beobachteten Strukturen sind diese Teilbereiche der Oberfläche durch eine statistische Verteilung gleich großer Strukturelemente in Form von Stäbchen gekennzeichnet, dabei können zwei unterschiedliche Typen erkannt werden: lange und kurze Stäbchen mit mittleren Höhen von 60 nm bis 330 nm. Die Breite der Stäbchen beträgt etwa 170 nm, die Länge der größeren Stäbchen kann im Mittel mit 380 nm angegeben werden, die kleineren sind in etwa 190 nm lang. Die Summe der Stäbchen bedeckt ca. 46% ($11,17\ \mu\text{m}^2$) des Bildausschnittes und nimmt damit ein Volumen von $0,34\ \mu\text{m}^3$ ein. Der mittlere Abstand zum nächsten Nachbarn beträgt 249 nm (Daten aus Abb. 4.9 a, berechnet mit der SPM-Software WsxM bzw. Gwyddion 2.7 [<http://gwyddion.net/>]). Eine Detailanalyse der Abb. 4.7 b) zeigt eine deutliche Vorzugsorientierung der Kristalle. Für Abb. 4.8 a) wurde eine Untergrundkorrektur aus Teilbild 4.7 b) angefertigt. Als Resultat erhält man eine untergrundbereinigte (Subtraktion der Untergrund-Daten von den restlichen Bilddaten) und dadurch deutlichere Darstellung der vorzugsorientierten Kristalle. Eine 2D FFT des erhaltenen Datensatzes lässt auf eine hexagonale Orientierung der Kristalle schließen und Winkel von 60° und 120° sind dominant, wie es in Abb. 4.8 b) zu sehen ist.

Während in Abb. 4.6 b) Domänenbildung sichtbar ist, lässt die anscheinend eher zufällige Verteilung der Kristalle in Abb. 4.9 auf einen anderen Wachstumsmodus schließen, der

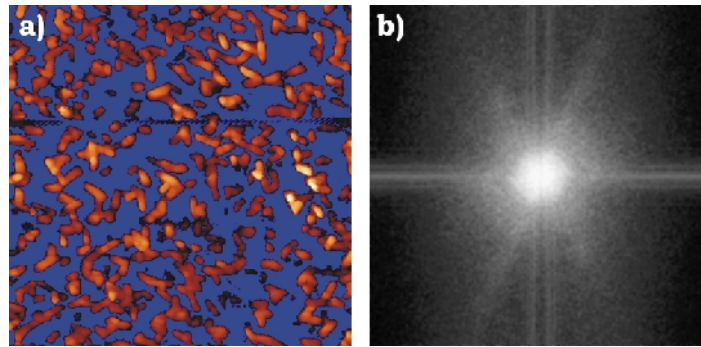


Abb. 4.8: Ausschnitt aus Abb. 4.7 b) nach Abzug des Untergrunds a) und 2D FFT b).

Größe und Form der Kristalle bestimmt. Eine weitere Strukturvariante ist in Abb. 4.7 c) gezeigt. Wiederum handelt es sich um dieselbe Probe wie zuvor, nur die Position der Sonde über der Probe wurde verändert. Es fällt deutlich auf, dass die Höhen der Kristalle zugenommen haben. Wo zuvor Höhen von bis zu 180 nm auftraten, sind die Strukturen nun bis zu 350 nm hoch. Zudem ist die Anzahl der Keime deutlich niedriger. Trennt man nun rechnerisch die Bereiche der hohen Strukturen von deren Basis, gelangt man zu Abb. 4.9.

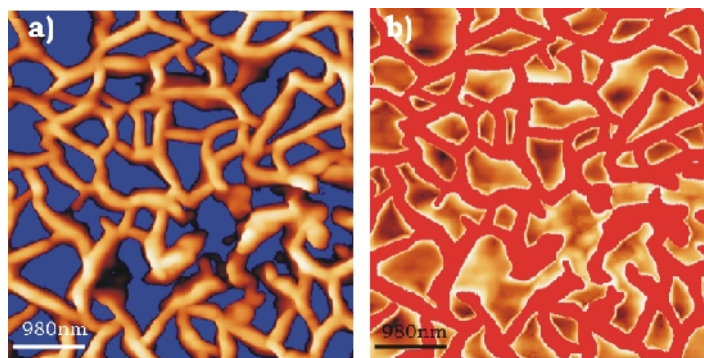


Abb. 4.9: Flooding von Abb. 4.7 c)

In Teilbild a) sind die Stäbchen vom Untergrund subtrahiert worden. Die so übrig gebliebenen flachen Strukturen nehmen eine Fläche von $11,86 \mu\text{m}^2$ ein, das entspricht in etwa 49 % des gesamten Bildes. Die Summe der Stäbchen nimmt ein Volumen von $1,28 \mu\text{m}^3$ in diesem Probenbereich ein. Entsprechend ist in Teilausschnitt b) von Abb. 4.9 die Basis der Kristalle enthalten, die hohen Strukturen sind abgeschnitten. Die Basis bedeckt eine Fläche von $12,1 \mu\text{m}^2$, rund 50,5 % und damit genau die Hälfte der gesamten Probenoberfläche. Das Volumen der flachen Strukturen ist mit $1,19 \mu\text{m}^3$ nur 10 % geringer als das Volumen der Stäbchen. Die Massenverteilung ist demnach in beiden Strukturelementen dieser Abbildung nahezu gleich. So zeigen diese Betrachtungen, dass die Stäbchen auf einer ausgedehnten Schicht wachsen, die durch organisches Material gebildet wird. Durch Ensikat et al. [ENS06] wissen wir, dass die Kristalle auf der Blattoberfläche sowie rekristallisierte Kristalle auf artifiziellen, amorphen Substraten zu fast 100 % aus OC bestehen. Wir wissen bereits auch, dass die natürliche Mischung zu 66 m% aus OC besteht. Demnach können oben gemachte Aussagen diese bereits bekannten Fakten untermauern. So kommt es auf der natürlichen, wie auch auf den artifiziellen Oberflächen zu einer Phasentrennung, wobei reine OC-Kristalle entstehen und die anderen organischen Komponenten der natürlichen Mischung vornehmlich die Basis der Probenoberflächen ausbilden. Andererseits besteht die Möglichkeit der Inkorporation von Fremdmolekülen. Dieses Verhalten ist für Paraffin-Mole-

küle ähnlicher Kettenlängen mittels Röntgenbeugung untersucht und beschrieben [DOR99]. Dabei kann eine Kombination aus drei n-Alkanen, $C_{28}H_{58}$, $C_{32}H_{66}$ und $C_{36}H_{74}$, aus einer Schmelze kristallisieren, wobei sich zunächst eine Art Flüssigkristall in einer pseudo n - $C_{33}H_{68}$ -Überstruktur ausbildet. Elektronenbeugungsexperimente zeigen nach dem Flüssigkristallzustand über einen längeren Zeitraum von bis zu 16 Monaten stetige Änderungen der nun kristallinen Überstruktur von pseudo $C_{31}H_{64}$, $C_{33}H_{68}$ über $C_{34}H_{70}$ -Überstrukturen bis hin zu einer stabilen kristallinen Phase bestehend aus Schichten der jeweiligen Reinkomponente. Innerhalb dieser Schichten können Domänen der anderen Reinkomponenten existieren. Diese Bereiche sind so groß, dass es nicht zu einer Verbreiterung der Überstruktur-Reflexe führt, sondern sie werden diskreten Reflexen zugeordnet. Diese Ergebnisse können auch auf das polydisperse System der natürlichen epikutikularen Wachse des Weizens angewendet werden. Im ersten Schritt wird eine Phasentrennung der Komponenten vermutet. Diese führt zur Ausbildung von Schichten, auf denen Platelets aufwachsen können. Die Platelets selber sind phasenrein. Beim Wachstum aus Lösung kann eine Inkorporation unterschiedlicher Moleküle in die Platelets unter Ausbildung von pseudo-Überstrukturen nicht ausgeschlossen werden. Diese Mischung müsste sich im Lauf der Zeit umlagern und so eine Phasen-Separierung stattfinden.

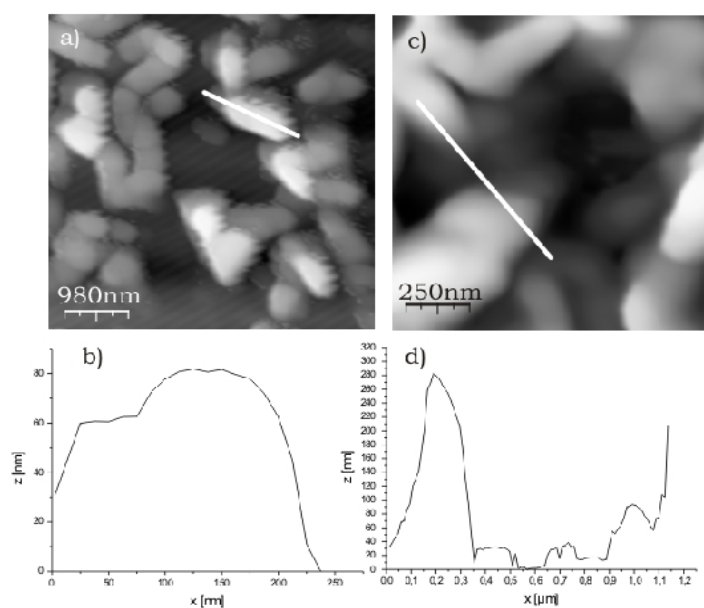


Abb. 4.10: Strukturtypen analog zu Abb. 3.6 b) und c); b), d) Höhenprofil der markierten Bereiche.

In Abb. 4.10 ist ein direkter Vergleich der beiden Strukturtypen aus Abb. 4.7 b) und c) gezeigt. Die vergrößerten Bildausschnitte zeigen identische Strukturen der Basis der Kristalle auf der Graphitoberfläche. In beiden Bildern a) und c) liegen einige Kristalle um 120° gegeneinander rotiert vor. Auf den Kristallen erkennt man helle Bereiche, die die letzte Wachstumsphase beschreiben. Hier kann es durch ungenügenden Materialtransport zur unvollständigen Ausbildung der Schichten gekommen sein. Auffällig dabei sind die gleich hohen Stufenkanten in beiden Abbildungen. In a) erkennt man einen Absatz bei 60 nm. Die folgende Stufe ist ca. 20 nm hoch ist. Ebenso kann in Teilbild c) bei 1 μ m lateraler Position eine solche Stufe ausgemacht werden. Diese ist wiederum auf einer ca. 60 nm hohen Struktur aufgewachsen und ist etwa 20 nm hoch. Diese Stufen können noch an weiteren Positio-

nen in beiden Teilbildern erkannt werden. In einer ersten Aussage können diese Stufen als mögliche Repetiereinheit beschrieben werden, die den Schichtaufbau der Kristalle beschreibt. Gleichzeitig entspricht die vertikale Ausdehnung dieser Baugruppe einem Vielfachen der Länge eines in „all trans“-Konfiguration vorliegenden OC-Moleküls. Der bedeutendste Unterschied beider Strukturtypen ist das beobachtete Wachstumsstadium der Kristalle. Während die Abb. 4.7 a) und b) einige Kristalle auf der Probenoberfläche während des Keimstadiums zeigt, so ist in Abb. 4.7 c) die Nukleation der Keime soweit fortgeschritten, dass es zum Zusammenwachsen einiger Kristalle gekommen ist.

4.4 AFM-Untersuchungen auf Glimmer

Wird die natürliche Wachsmischung der epikutikularen Wachse des Weizens im „Drop Casting“-Verfahren aus Chloroform auf Mica, einem Muskovit-Glimmer, aufgebracht, so zeigt sich folgendes Bild.

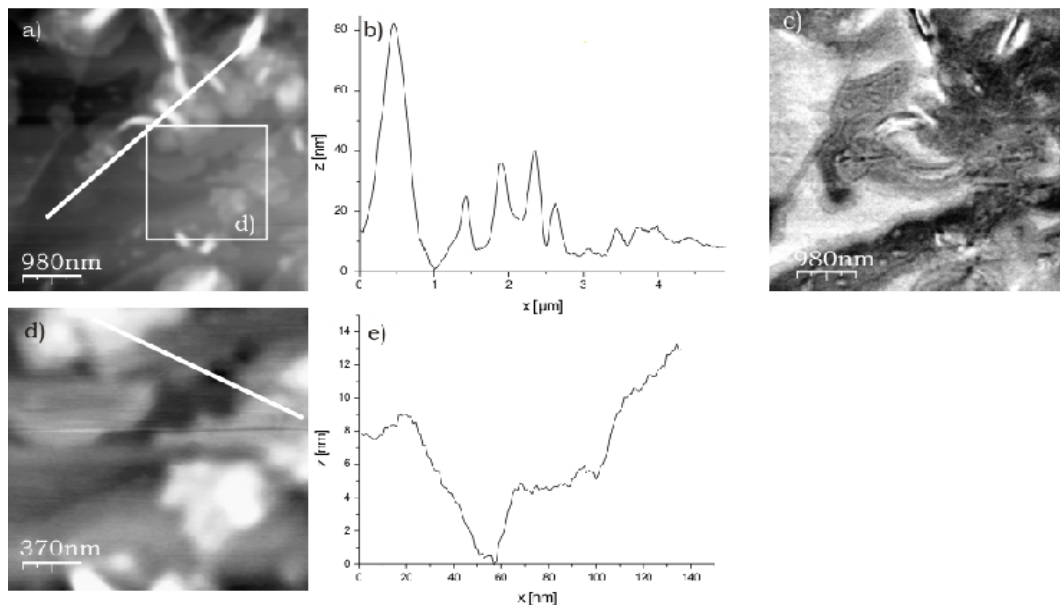


Abb. 4.11: Natürliches Wachsgemisch auf Glimmer. a) 4,9 μm • 4,9 μm, b) Höhenprofil c) Phasenbild

In Abb. 4.11 erkennt man, wie zuvor, erneut stäbchenförmige Strukturen (nur deren Anzahl ist wesentlich geringer) in Koexistenz mit Inseln. In einem Höhenprofil der Abb. 4.11 b) sind Strukturhöhen von 20 nm und 80 nm dominant, auch wenn durch eine leicht gewölbte Oberfläche der Eindruck erweckt wird, dass die absoluten Stufenhöhen größer sind. Durch Postprozessierung der AFM-Daten und Durchführung einfacher „Surface fit“ Funktionen kann ein solches Artefakt eliminiert werden. Für die Abbildungen, die in dieser Arbeit präsentiert werden, sind hauptsächlich ungefilterte AFM-Aufnahmen gewählt worden, andernfalls wird ausdrücklich darauf hingewiesen. Abb. 4.11 d) zeigt ein Höhenprofil durch einen vergrößerten Bildausschnitt von Teilbild a). Er verdeutlicht nochmals eine dominante Stufenhöhe von 4 nm oder einem Vielfachen davon. In Teilbild c) ist erstmals ein Phasenbild gezeigt. Der Phasenkontrast beschreibt die Faltung aus chemischen und topographischen Eigenschaften der Oberfläche. Betrachtet man großflächige Ebenen in Teilbild a) und

Prototypische Strukturen von natürlichem Weizen-Wachs auf artifiziellen Modelloberflächen

vergleicht diese mit dem Phasenbild in c), so kann ein topographischer Einfluss ausgeschlossen werden und die Kontraste auf den Plateaus werden als chemischer Kontrast deutlich. So zeigen sich meandernde Strukturen, die auf den Plateaus ineinander fließen. Dies bedeutet, auch wenn im Topographiebild eine homogene Fläche abgebildet ist, dass bei Inhomogenitäten deutliche Kontraste im Phasenbild auftreten. Die Grenzlinien (Domängengrenzen können zu diesem Zeitpunkt nicht ausgeschlossen werden) zeigen keine Vorzugsorientierung im Vergleich zu den Kristallen auf dieser Oberfläche, die scheinbar parallel zueinander angeordnet sind.

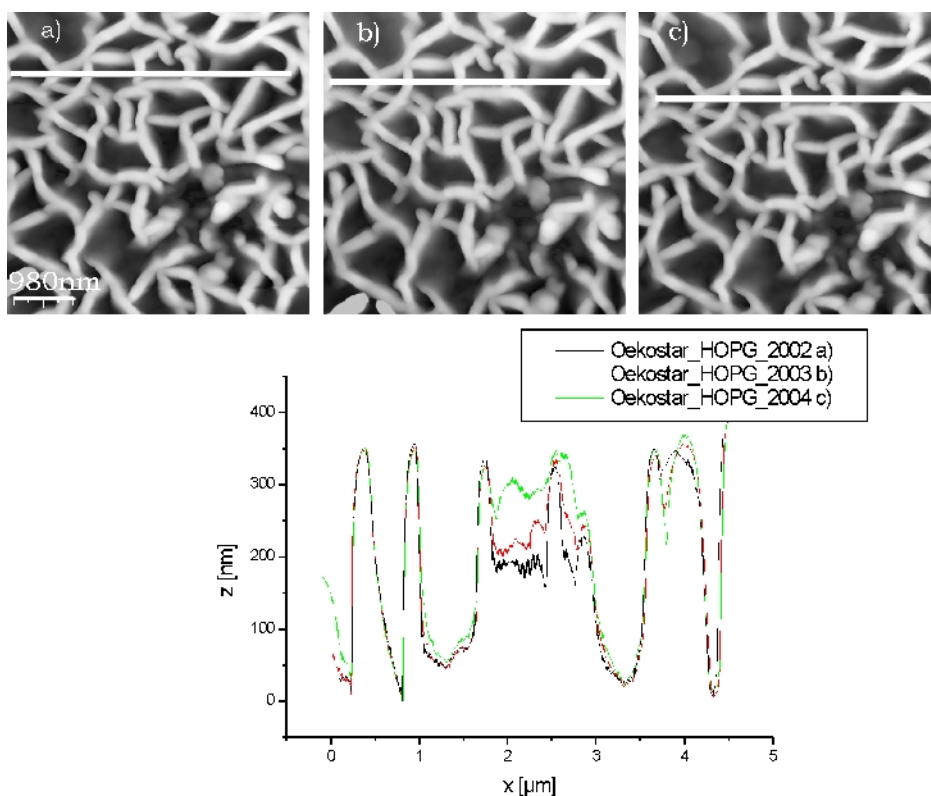


Abb. 4.12: Zeitreihe des Wachstums verwachsener Kristalle auf HOPG.

Eine weitere wichtige Feststellung ist: die Kristalle wachsen nach der Probenpräparation und Rekristallisation weiter. Dieser Vorgang kann über einen Zeitraum von bis zu 14 Tagen verfolgt werden.

Wie anhand der drei Höhenprofile der Abb. 4.12 erkennbar ist, verändert sich die Morphologie der Wachsstrukturen im Laufe der Zeit, obwohl das Lösungsmittel scheinbar verdampft ist. Die Messungen beschreiben ein Zeitintervall von 90 Minuten. Im zeitlichen Verlauf, von schwarz nach rot nach grün der Höhenprofile, ist deutlich sichtbar (x Position zwischen 1,6 μm und 3 μm), dass Strukturen an Höhe zunehmen, benachbarte Elemente aber unverändert bleiben.

Zusammenfassend kann aus diesen AFM-Untersuchungen von natürlichen Wachsen der epikutikularen Schicht von Weizenblättern geschlossen werden, dass offensichtlich solch einfache Rekristallisationsexperimente eine natürliche wachsbedeckte Blattoberfläche nachbilden können. Die besten Resultate konnten auf Graphit erzielt werden, wobei hier ein Substrateinfluss nicht ausgeschlossen werden kann. Auf Siliziumoxid und Glimmer als

Prototypische Strukturen von natürlichem Weizen-Wachs auf artifiziellen Modelloberflächen

Substrat ist jeweils eine dominante Phase erkennbar. Diese besteht aus Lagen mit ~4 nm hohen Stufenkanten (oder einem Vielfachen davon). Handelt es sich dabei um eine reine Phase, besteht ein Zusammenhang der Stufenhöhe zur Ausrichtung der Moleküle in diesen Schichten. In einer ersten Annahme kann eine Orientierung der Molekülrückgrate parallel zur Oberflächennormalen (oder leicht verkippt) in diesen Schichten vermutet werden. Andere Anordnungsmuster würden eine Vielzahl, etwa 19 (~3,8 nm) Moleküllagen parallel zur Oberfläche angeordneter Moleküle beschreiben. Zum einen ist es erstaunlich, dass Wachskristalle auf natürlichen Oberflächen (z.B. Weizenblätter) zu finden sind. Diese Tatsache eröffnet die Frage, wie das Wachstum dieser Strukturen zu beschreiben ist. Offensichtlich werden nach der Wachsbiosynthese in den Epidermiszellen der Pflanzen und dem Transport durch die Kutikula bilden sich die Kristalle auf der äußersten Grenzfläche des Blattes zur Atmosphäre. Dies bedeutet in erster Linie, dass die Strukturen eine Nukleations- und Wachstumsphase durchlaufen, wie für kristalline anorganische Verbindungen bekannt, aber auch für organische Wachse oder Paraffine anzunehmen ist. Wie kann es aber auf der natürlichen Blattoberfläche zur Diffusion der Moleküle kommen, die eine Voraussetzung für ein weiteres Wachstum darstellt? Die Erfahrung zeigt uns, dass wachsartige Substanzen keine Tendenz zur Rekristallisation oder Umkristallisation als Feststoffe zeigen. Zum einen verhält es sich anders, wenn Lösungsmittel zugegen sind, dies zeigt die Zeitreihe in Abb. 4.12. Zum anderen kann eine Kokristallisation mehrerer unterschiedlicher Moleküle nicht ausgeschlossen werden, die über einen flüssigkristallinen Zustand zu einer Phasentrennung in diskrete Domänen führen kann. Dieser Übergang kann in der Regel über einen Zeitraum von mehreren Monaten beobachtet werden (siehe Kapitel 3)). Diese Unordnungs-Ordnungs-Phasenübergänge können nur durch Oberflächendiffusion ausgelöst werden, wobei ein Lösungsmittel die Diffusionsgeschwindigkeit drastisch erhöhen kann und damit den Zeitrahmen für eine Phasentrennung deutlich reduziert. Aber wie verhält es sich auf einer Blattoberfläche, wo im günstigsten Fall Wasser als Lösungsmittel zur Verfügung steht? Bekanntlich lassen sich langkettige, funktionalisierte Alkane nicht in Wasser lösen bzw. deren Löslichkeitsprodukt wird schon bei sehr geringen Konzentrationen überschritten.

Die bisherigen Experimente konnten einen ersten Eindruck der strukturellen Vielfalt bei der Rekristallisation von nativen Wachsgemischen auf Modellsubstraten vermitteln. Als Fragestellung für diese Arbeit zum Wachstum epikutikularer Wachskristalle ergibt sich daher: Wie kann man mit physikalischen Mitteln die Wachstumsvorgänge von Kristallen langkettiger, funktionalisierter Kohlenwasserstoffe auf Oberflächen beschreiben, die bei gleichen Wachstumsbedingungen so viele unterschiedliche Strukturtypen hervorbringen? Diese Frage, wie der Leser sehr wahrscheinlich festgestellt hat, ist sehr komplex und verlangt einen interdisziplinären Ansatz. Dennoch betrachtet man nur einen kleinen Ausschnitt dieser sehr relevanten Oberflächen-Thematik.

Kapitel 5) *Rekristallisation von Octacosan-1-ol*

Die im vorherigen Kapitel behandelten Untersuchungen der Beschichtung unterschiedlicher Oberflächen mit der natürlichen Wachsmischung sollen im Folgenden durch die Untersuchungen der Beschichtungen mit der modellhaften Beschränkung auf die Hauptkomponente der natürlichen Mischung Octacosan-1-ol (66 m%) ergänzt werden. Ziel ist es, einen möglichen Zusammenhang der Strukturen und Wachstumsmechanismen durch Rekristallisation der Hauptkomponente mit den Strukturen der natürlichen epikutikularen Wachskristalle auf verschiedenen Modellsubstraten herzustellen. Unter Zuhilfenahme des „bottom up“-Prinzips soll versucht werden, den Entstehungsmechanismus der unterschiedlichen Kristallmodifikationen aufzuklären. Dabei wird zunächst das Monolagenwachstum und der Mechanismus der molekularen Adsorption von Octacosan-1-ol auf HOPG mittels STM, und später das Multilagenwachstum auf HOPG, Mica und Siliziumoxidoberflächen mittels AFM genauer untersucht.

5.1 *Mono- und Multilagenwachstum von Octacosan-1-ol auf HOPG*

5.1.1 *STM-Kontrast auf Graphit*

In den atomar aufgelösten STM-Bildern der Graphitoberfläche tritt effektiv nur jedes zweite Kohlenstoffatom des Graphitgitters deutlich hervor. Das wiedergegebene Muster entspricht damit der Struktur, die über die Einheitsvektoren der Graphitgitter-Elementarzelle beschrieben wird (siehe Abb. 5.1). Dieser unerwartete Tunnelkontrast wird in der Literatur meist auf die elektronische Inäquivalenz der *A*- und *B*-Atome zurückgeführt.

Ebenso wird in Betracht gezogen, dass die *Zentren* der Hexagone einen höheren Tunnelstrom verursachen. Die atomare Auflösung aller Kohlenstoffatome der Graphit-Oberfläche inklusive des „verborgenen Atoms“ mit annähernd gleichem STM-Kontrast gelang erstmalig Michael Schmidt (Dissertation 1995, Bonn, [SMI95]). Hembacher et al. gelang im Jahre 2003 atomare Auflösung aller Kohlenstoffatome der Graphit-Oberfläche mit gleichem Kontrast durch Tief-Temperatur-STM/AFM Messungen (Abb. 5.1 [HEM03]). Ungeachtet dieser Kontrastunterschiede können die abgebildeten Periodizitäten des Graphitgitters und atomar hohe Stufen zur Kalibrierung des Rastersondenmikroskops genutzt werden, und die Kenntnis über den Verlauf der Graphitachsen (Zickzack- und $\sqrt{3}$ -Achsen, Abb. 5.1) ist von besonderer Bedeutung bei der Analyse von Überstrukturen adsorbierter Molekülschichten.

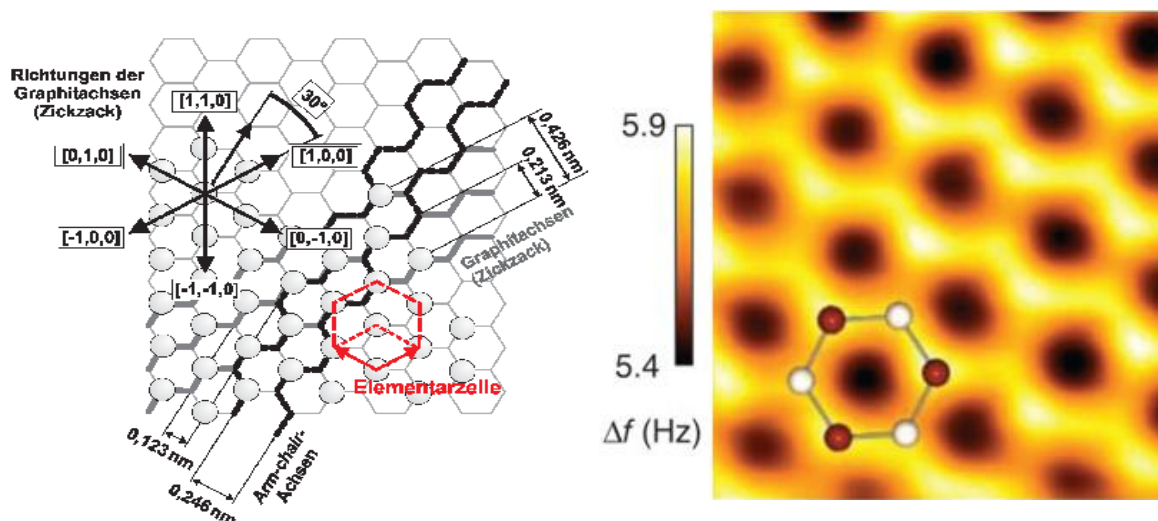


Abb. 5.1: Das STM ermöglicht die Auflösung der Graphitgitter-Elementarzelle (links). Dies ist gleichbedeutend mit der Auflösung jedes Hexagons bzw. jedes zweiten Kohlenstoffatoms (hellgraue Kreise). Es lassen sich zwei Typen von Gitterachsen klassifizieren, die zueinander um 30 Grad rotiert liegen: die Zickzack-Graphitachsen (verlaufen in Richtung der Einheitsvektoren der Graphitgitter-Elementarzelle) und die sogenannten $\sqrt{3}$ -Achsen (auch als „arm-chair“-Achsen bezeichnet). „ $\sqrt{3}$ “ resultiert aus dem Längenverhältnis der Einheitsvektoren: $0,426 \text{ nm} = \sqrt{3} \times 0,246 \text{ nm}$. Die Abbildung rechts zeigt die kombinierte Tieftemperatur-STM/AFM-Aufnahme von Hembacher et al. mit Auflösung des „versteckten Atoms“ [HEM03].

5.1.2 Grundlagen zur Monolagen-Adsorption von Alkanen auf Graphit

Seit der Entwicklung der STM ist HOPG als geeignetes Substrat für Untersuchungen erkannt worden, da es zum einen elektrisch leitend und zum anderen unter Atmosphärenbedingungen recht inert ist. Als wenig reaktionsfreudige und ebenfalls an Luft stabile Adsorbate zeigten sich unter anderem Alkane und deren Derivate als besonders geeignete Verbindungsklasse. Einerseits kann man einen Substrateinfluss in Form der Epitaxie erwarten, (HOPG Gitterkonstanten und Abstände der Methylgruppen in den Alkanen sind bis auf geringe Abweichungen identisch), andererseits können Informationen über die intermolekularen Wechselwirkungen der Alkane gewonnen werden. Finden die Untersuchungen an der fest/flüssig Grenzfläche statt, können nicht leitenden, organische Lösungsmittel wie Phenyl-octan (Siedepunkt: 534-536 K) oder Phenylheptan (Siedepunkt: 506-508 K) mit geringer Flüchtigkeit verwendet werden, ohne dass der Tunnelprozess durch zusätzlich zum Tunnelstrom auftretende „*Farraday Ströme*“, überlagert wird. Sofern das Lösungsmittel einen gegen Null tendierenden Dampfdruck besitzt, kann man Adsorptionsprozesse an Oberflächen unter thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen beobachten. Als Resultat erhält man stabile Monolagen auf HOPG, die mit geringen Tunnelströmen durchaus zerstörungsfrei und atomar aufgelöst abgebildet werden können [CYR96], [RAB92], [RAB91], [RAB91a], [RAB93], [FROM92], [GIA00], [GIA98], [GIA98a].

Schon vor der Entdeckung der Rastersondenmikroskopie in den fünfziger Jahren des vergangenen Jahrhunderts konnten intensive kalorimetrische Studien zum Adsorptionsverhalten von langkettigen Kohlenwasserstoffen auf Graphit und anderen Substraten [MAN51] zeigen, dass auf aktiviertem Kohlenstoff langkettige Kohlenwasserstoffe aus Lösung adsorbieren. Im Jahre 1957 beschrieb Breshchenko et al. [BRE57] die selektive Adsorption von n-

Paraffinen als Resultat der Wechselwirkungen der Kohlenwasserstoffketten mit der Basalfläche des Graphits. Es wurde postuliert, dass die Kohlenstoffe in den Ketten eine Zickzack-Form beschreiben gleich der Anordnung der Kohlenstoffatome in der Basalfläche des Graphits. In dieser Anordnung stimmen die Abstände der Methylengruppen der n-Paraffine außerordentlich gut mit den Abständen der Honigwaben des Graphits überein, was die Stabilität dieser Struktur erklären kann. 1961 wurde von [KIS61] zum ersten Mal die Adsorptionsenergie von n-Paraffinen auf Graphit mit $6,28 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($1,5 \text{ kcal mol}^{-1}$) pro Methyleneinheit bestimmt. Gleichzeitig wurde erkannt, dass die Adsorptionswärme, bei Adsorption aus der Dampfphase, linear mit der Anzahl der Kettenglieder steigt. 1964 wurden mögliche Adsorptionsplätze vorgeschlagen mit den Methylengruppen im Zentrum eines Graphit-Hexagons, einem 6fach Muldenplatz (engl. Six fold hollow site), Brückenplätzen (engl. Bridge) zwischen zwei Kohlenstoffatomen oder direkt auf den Kohlenstoffatomen (engl. On Top). Als energetisch günstigste Position wurde später durch Berechnungen und Vergleich von Adsorptionsexperimenten mit Argon, Krypton und Methan auf Graphit die Mitte der Hexagone definiert [KIS64], [POS63]. Analoge Experimente mit Bornitrid³⁷ als Substrat bestätigten diese Annahme [CUR67]. Weitere Studien von [HOY67], [DAV65] und [AVE67] zeigten, dass n-Paraffin-Moleküle in der Monolage einen zweidimensionalen Kristall auf dem Graphit bilden sollten, wobei die Moleküle der Länge nach auf der Substratoberfläche aufliegen und ein hochgeordnetes Gitter bilden. Spätere Bestimmungen der Adsorptions-Isothermen durch Findenegg et al. [KEN78], [FIN87] zeigten, dass die Isotherme für langkettige Alkanmoleküle, adsorbiert aus einer Lösung kurzkettiger Alkane, eine S-Form im Submonolagenbereich hat, also tritt anstelle einer Langmuir- eine Fowler-Guggenheim-Isotherme auf. Die Schlussfolgerung war, dass die starke, bevorzugte Adsorption der Alkane auf Graphit hauptsächlich durch die laterale Interaktion innerhalb der Adsorbatschicht hervorgerufen wird. Auf Basis dieses indirekten Beweises wurde die Existenz dicht gepackter und geordneter Gitter von langen n-Alkanen auf festen Grenzflächen postuliert. Das erste wirkliche Modell der molekularen Anordnung von n-Alkanen auf HOPG wurde bereits 1970 von *Groszek* vorgestellt und ist noch heute, bis auf einige Ausnahmen, gültig [GRO70].

Im Falle der Adsorption auf Graphit, so *Groszek*, liegen die Moleküle in einer all-trans-Konfiguration in dicht gepackten, parallel angeordneter Lamellen vor. Die Ausrichtung der Moleküle zu den Lamellen beträgt dabei 90° . Die Wasserstoffatome der Methylengruppen liegen im Zentrum eines Hexagons.

³⁷ Bornitrid (BN) zeigt die gleiche, wabenförmige Struktur der Basalfläche wie Graphit.

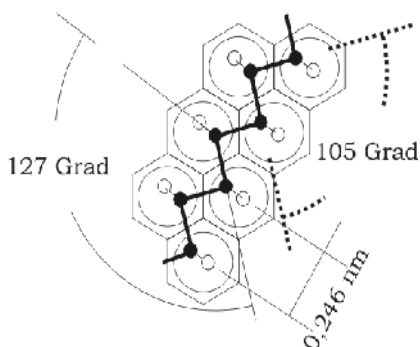


Abb. 5.2: *n*-Paraffin-Anordnung auf der Basalfläche von Graphit. Die C-C-Bindungslänge entspricht 0,154 nm, der Bindungswinkel zwischen zwei C-Atomen ist 105°, der zwischen C-C-Bindung und den Graphit nahen Wasserstoffatomen 127°.

Die molekulare Anordnung von *n*-Alkanen nach Groszek ist in Abb. 5.2 gezeigt. Nach Groszek kann es zu einer parallelen (Abb. 5.3 a) oder senkrechten Ausrichtung (Abb. 5.3 b) der Molekülachsen zur Graphitoberfläche kommen. Dadurch entstehen unterschiedliche nächste Nachbar-Abstände („*next nearest neighbour distance*“-NND). Aus den kristallographischen Daten zu den Volumenstrukturen der *n*-Alkane weiß man, dass sich für eine parallele Anordnung der Ketten ein NND von 0,48 nm ergibt. Stehen die Achsen dagegen senkrecht auf HOPG, beträgt der NND nur noch 0,42 nm. Die Geometrie der Moleküle auf der Oberfläche des Graphits bedingt eine parallele Anordnung auf der Oberfläche mit einem NND zwischen diesen beiden Maximalwerten, aber nahe am $\sqrt{3}a$ Abstand (a = in-plane Gitter-Abstand des HOPG).

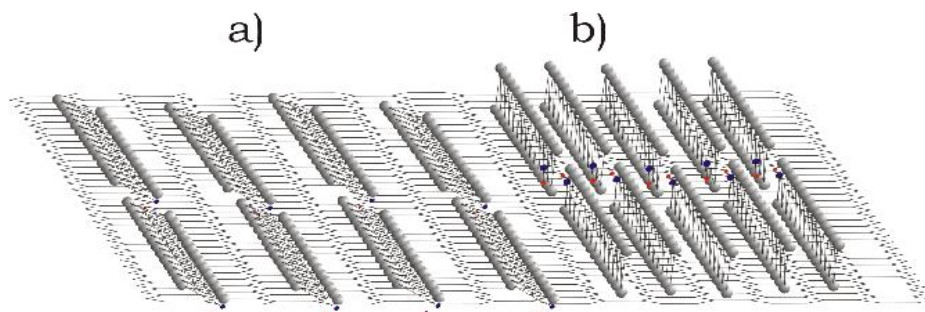


Abb. 5.3: Parallele a) oder senkrechte b) Orientierung der Ebene des Kohlenstoffrückgrats auf der HOPG-Basalfläche.

Mit den heutigen durch die Rastersondenmikroskopie gewonnenen Erkenntnissen können die damaligen Aussagen durchaus korreliert werden. Durch in situ STM-Untersuchungen von Rabe et al. [RAB91a], [RAB91b] an langkettigen *n*-Alkanen auf Graphit kennt man die genauen Zusammenhänge zwischen Kettenlänge und Adsorptionsgeometrie. Die im STM abgebildete Topographie, das haben erweiterte Hückel-Berechnungen gezeigt, wird durch die Wasserstoffatome der einzelnen Methyleinheiten als helle Spots im STM-Bild bestimmt [LIA93]. Im Falle kurzer *n*-Alkane sind nicht die intermolekularen Wechselwirkungen die Triebkraft, sondern die Substrat-Adsorbat-Wechselwirkungen. Sie sorgen dafür, dass die Moleküle in einer parallelen Anordnung eine möglichst große Wechselwirkungsfläche mit der Basalfläche des Graphits zur Verfügung haben. Dabei kommt es auch zur Ausbildung von „*herringbone*“-Strukturen. Wird die Kettenlänge größer (ab $n > 8$), so wird auch die Wechselwirkungsenergie zwischen den Molekülen größer. Es besteht ein linearer Zusam-

menhang zwischen Wechselwirkung und Kettenlänge. Wird eine kritische Kettenlänge erreicht (C16), so dominieren die intermolekularen Wechselwirkungen und es kann zur Umorientierung der Moleküle mit Ausrichtung der C–C-Ketten senkrecht zu Basalfläche des Graphits [FUC93] kommen. Die NND betragen jetzt nur noch 0,42 nm. Verglichen mit dem $\sqrt{3}a$ -Abstand der Kohlenstoffatome innerhalb der Graphitoberfläche mit 0,426 nm, zeigt sich eine minimale Abweichung von ca. 2%. Die Adsorbatstruktur kann als uniaxial inkomensurat bezeichnet werden. Dieser Aspekt wird bislang noch kontrovers diskutiert. Die Gruppe um Goddard untersuchte 1996 den Einfluss funktioneller Gruppen auf das Adsorptionsverhalten von funktionalisierten, langkettigen Alkanen. Sie beobachteten auch bei langen Ketten mit $n > 10$ keine senkrechte Ausrichtung der Molekülgerüste auf einer Graphitoberfläche. Die senkrechte Anordnung der Moleküle solle zudem zu einer Verschiebung einzelner Moleküle in einer Lamelle führen, so dass ein deutlicher Winkel zwischen Molekülachse und Lamelle entstehen sollte. Dieser sei in ihren STM-Bildern nicht zu erkennen [CAY97]. Hinzu kommt aber noch ein weiterer Aspekt, der eine Definition als kommsurate Überstruktur nicht zulässt. Die Abstände zweier Kohlenstoffe in einer Alkankette, die über ein Kohlenstoffatom verbrückt sind beträgt 0,251 nm. Der Abstand der Zentren zweier benachbarter Hexagone beträgt aber 0,246 nm. Dieser Tatsache entsprechend kann die Alkan-Überstruktur wie schon erwähnt, nicht als kommensurat bezeichnet werden. In Abb. 5.4 sind alle Abstände nochmals zusammengefasst dargestellt.

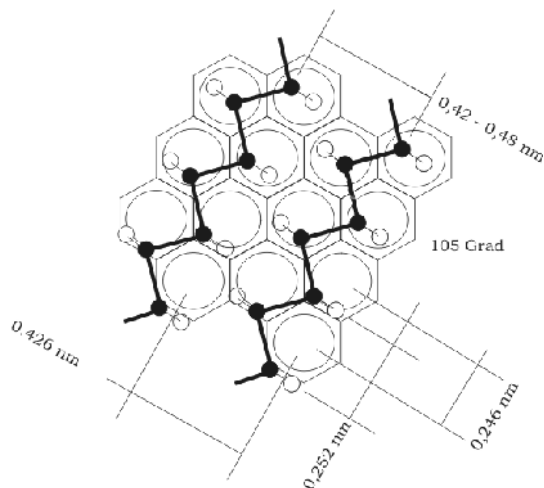


Abb. 5.4: *n*-Paraffin Anordnung auf der Basalfläche von Graphit. Unter Beachtung der realen Bindungslängen in den Alkanen und den Gitterkonstanten des Graphits stellt man fest, dass die Moleküle nicht auf dem Graphitgitter einrasten können. Es kommt zu Höhenmodulationen die sich in Form von Moiré-Strukturen zeigen.

Aufgrund nicht äquivalenter Bindungsparameter in der Molekülebene und im Graphit kommt es zu Verspannungen („surface stress“) in der Alkan-Überstruktur. Zum einen kann es an den Kontaktlinien einzelner Lamellen zur Relaxation kommen, dies zeigen auch STM-Daten wie z.B. in [CYR96a], zum anderen auch zur Ausrichtung der Molekülebene in einem beliebigen Winkel um die Kontaktlinie. Dieses Phänomen kann nur solange auftreten, bis der Substrateinfluss bis zu einem gewissen Grad vernachlässigbar klein gegenüber den intermolekularen Wechselwirkungen wird. Ab den Kettenlängen $n > 10$ richten sich die Moleküle auf der Basalfläche des Graphits auf und der Stress innerhalb der Lamellen wird um einen erheblichen Betrag kleiner [RAB91a], [RAB91b].

5.1.3 Grundlagen zur Monolagen-Adsorption von Alkoholen auf Graphit

Auf der Basalebene von Graphit physisorbierte, langkettige, primäre Alkohole ordnen sich analog zu den Alkanen an. Es kommt zur Ausbildung von Reihen dicht gepackter Moleküle. Je nach Kettenlänge der Moleküle stellt man andere Winkel zwischen den Molekülachsen und den Reihen fest. Einige Beispiele finden sich in Abb. 5.6. So zeigt das STM Bild des Dodecanols in Analogie zu den bei den Alkanen besprochenen inter-/intramolekularen Abständen das zu erwartende Moiré-Pattern (Abb. 5.6 Dodecanol C12). Doch sollte man hier vorsichtig mit der Beschreibung der Strukturen sein, da sich hier die Einflüsse von Wasserstoffbrückenbindungen deutlich bemerkbar machen. Denn im Gegensatz zu den Alkanen tritt bei den Alkoholen nur bei ungeraden Kettenlängen eine Ausrichtung der Molekülachsen zu den Lamellen von 90° auf. Dieses Verhalten wird für alle bislang untersuchten ungeraden Alkane beschrieben. Bei geraden Kettenlängen ist für $n < 22$ die Ausbildung von Zickzack-Linien bevorzugt und sogenannte „herringbone“-Strukturen sind existent (siehe Abb. 5.5 a). Dieses Verhalten wird auch für n-Alkane und für Alkohole auf anderen Substraten festgestellt (Cu(111) [FUH99], Au(111) [ZHA06], MoSe₂, MoS₂ [CIN93]). Ab Kettenlängen $n \geq 22$ bestimmt eine parallele Anordnung der Moleküle mit charakteristischem Winkel zwischen Molekülachse und Lamelle (aber $\neq 90^\circ$) das topographische Bild der Oberfläche (Abb. 5.5 b). Der Grund für dieses Verhalten ist durch eine energetisch favorisierte Anordnung der OH-Gruppen begründet. Folgende Grafiken sollen diese Verhalten verdeutlichen:

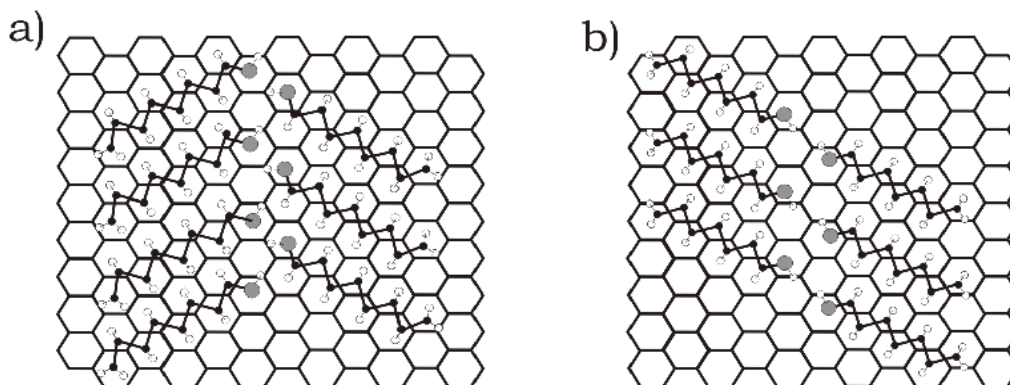


Abb. 5.5: a) Anordnung der Wasserstoffbrücken in einer zweidimensionalen Monolage von geradzahligen Alkanen bis $n = 22$ auf Graphit (herringbone). b) Modell der Anordnung von n-Alkoholen ($n > 22$) auf einer Graphitoberfläche.

Bei den C22 Alkoholen erkennt man in der physisorbierten Monolage bereits ein Zweiphasengebiet. In Abb. 5.6 ist das STM-Bild eines C22 Alkohols gezeigt. Mit A ist die Phase parallel angeordneter Moleküle gekennzeichnet und B steht für die Zickzack-Phase. Diese parallele Anordnung kann erneut mit den Wasserstoffbrücken-Wechselwirkungen erklärt werden. Bei längeren Ketten steigt auch der van-der-Waals-Anteil der Methylengruppen. Wird das Kräfteverhältnis zu Gunsten der van-der-Waals-Wechselwirkungen verschoben, kommt es dazu, dass sich die Metylenreste nun in einer für sie günstigeren Position im Bezug auf das Substrat befinden. Diese Anordnung entspricht der Ausrichtung unfunktionalisierter Alkane oder primärer Alkohole mit ungerader Gliederzahl. Dieses Verhalten ist wiederum für verschiedene Kettenlängen für $n > 22$ charakteristisch und ist bislang für Alkohole bis C30 beschrieben [LEP00].

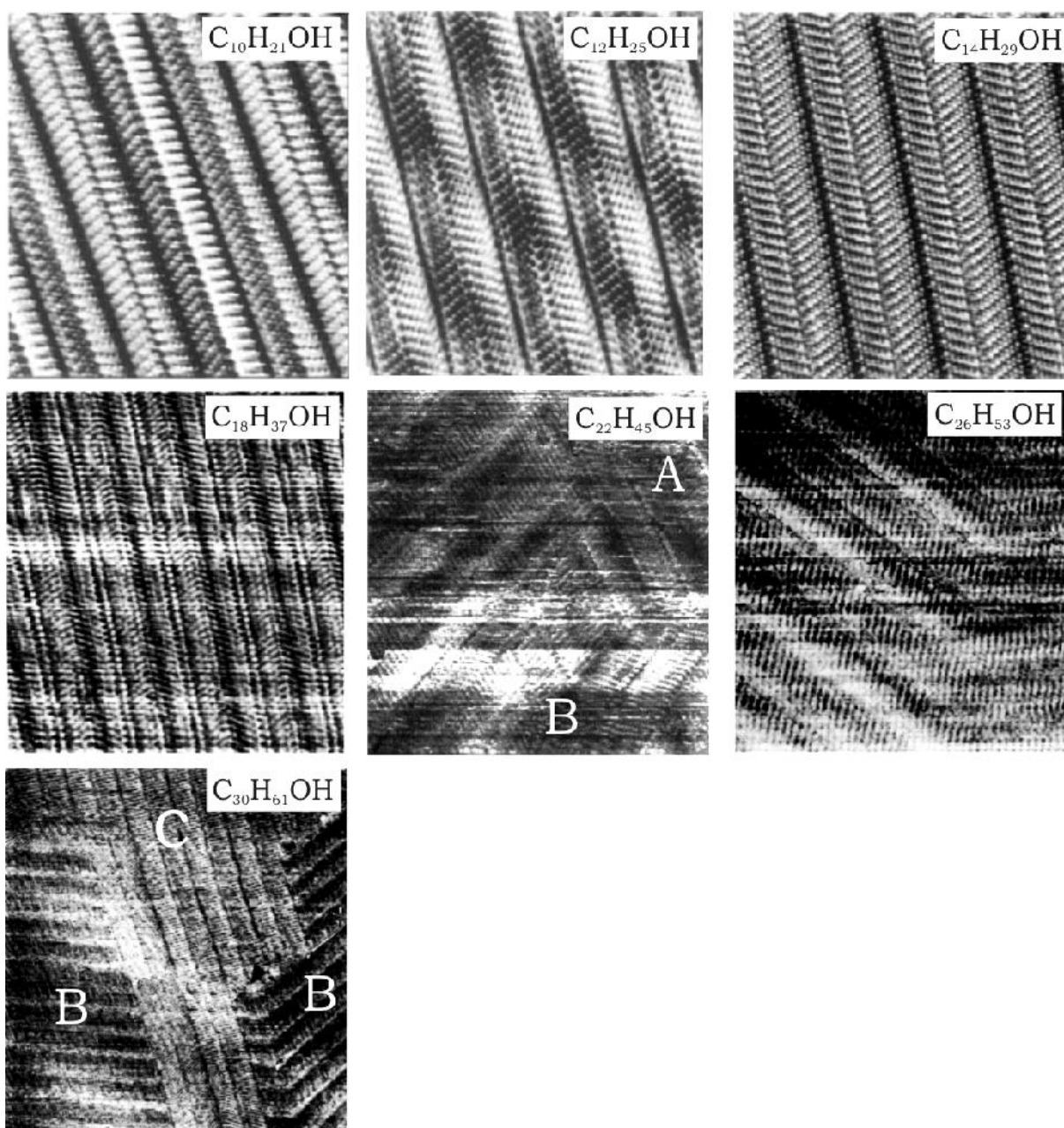


Abb. 5.6: STM-Aufnahmen geradzahliger Molekülketten. Je nach Länge kommt es zu unterschiedlichen Anordnungen der Moleküle in der Monolage auf Graphit. ($C_{10}H_{21}OH$, $C_{12}H_{25}OH$, $C_{14}H_{29}OH$ [CAY97], $C_{18}H_{37}OH$ [BUC92], $C_{22}H_{45}OH$, $C_{26}H_{53}OH$, $C_{30}H_{61}OH$ [GNN94])

Gerade bei in situ-Experimenten stellt sich immer die Frage nach einem möglichen Lösungsmiteleinfluss (kurzkettige Alkane) auf das Adsorptionsverhalten und die Bildung möglicher Überstrukturen in einer Monolage auf einem Substrat. Für den Fall der n-Alkane und n-Alkohole wurden ebenfalls Experimente im Vakuum durchgeführt. So zeigen z.B. Adsorptionsexperimente für Tetradecane und Octadecanol auf Graphit im Vakuum [CHY05] die gleichen Überstrukturen wie die Experimente aus Lösung anderer Forschergruppen. Scheinbar hat das Lösungsmittel keinerlei Auswirkung auf die molekulare Ordnung der Monolage, aber auf die Kinetik der Phasenbildung.

Für eine Mischung aus kurz (Solvens)- und langkettigen Alkanen und Alkoholen kommt es offensichtlich zur Destabilisierung der gemischten Phasen und nicht zur Kokristallisation. Die Wechselwirkungsenergien der langkettigen Alkane steigen, wie schon erwähnt, linear mit der Kettenlänge, und im Fall der Solvatisierung adsorbiert aus energetischen Gründen das längerkettige Alkan. Für die Adsorption ist hierbei eine energetische Barriere das Abstreifen der Solvens-Moleküle. Dies bedeutet nicht zwangsläufig, dass die Phasenbildungsgeschwindigkeit kleiner sein muss, da die Solvensmoleküle die Diffusion der Moleküle auf der Oberfläche beschleunigen. Die Alkohol-Moleküle adsorbieren als Monomere aus der Lösung auf der Graphitoberfläche. Carbonsäuren z.B. bilden aufgrund starker Wasserstoffbrückenbindungen schon in apolaren Lösungsmitteln Dimere und adsorbieren als solche auch auf der Graphitoberfläche (siehe auch Anhang A2). Für die Ausbildung von Lamellen an der Grenzfläche müssen die Moleküle eine entsprechende Mobilität zeigen, die aufgrund einer erniedrigten Diffusionsbarriere durch Lösungsmittelmoleküle gewährleistet ist.

Gunning et al. ist für n-Triacontanol ($C_{30}H_{61}OH$) aufgefallen, dass an verschiedenen Stellen auf der Alkohol bedeckten Graphitoberfläche irreguläre Bereiche auftraten. Diese Bereiche wurden als metastabile, hoch mobile Regionen bezeichnet. In Abb. 5.6 ist diese Domäne mit C gekennzeichnet. B steht wiederum für eine parallele Anordnung der Moleküle wie es für kurzkettige Alkohole schon beschrieben wurde.

5.1.4 Monolagen-Adsorption von Octacosan-1-ol auf HOPG: STM-Messungen

Interessanterweise zeigen die eigenen in situ STM-Messungen von Octacosan-1-ol auf Graphit deutlich, dass es sich bei einer solchen Domäne durchaus nicht um eine metastabile Phase handelt, vielmehr ist sie im Falle eines 3D-Wachstums der Keim für einen orthorhombischen Kristall. Die nachfolgenden STM-Bilder der fest/flüssig-Grenzfläche von Phenylloctan (oder Phenylheptan) und der (0001)-HOPG-Fläche sind teils in der Gruppe eines unserer Kooperationspartner, Dr. Steven De Feyter (Leuven, Belgien), als auch in unserem Labor im Rahmen der für diese Arbeit notwendigen Messungen entstanden. Alle in situ Messungen wurden mit Pt/Ir-Spitzen unter Schutzgasatmosphäre und bei Raumtemperatur durchgeführt.

Die Serie von STM-Bildern in Abb. 5.7 zeigt die Adsorption von OC auf der der Basalfläche von Graphit aus Phenylloctan. Teilbilder a) und c) zeigen die Moleküle in hoher Auflösung. Deutlich erkennt man die Anordnung einzelner Moleküle in Lamellen mit einem charakteristischen Winkel zwischen Molekülachse und Lamelle von 114° . Typischerweise sollte für einen primären C28 Alkohol eine Orientierung von 120° gelten, entsprechend der Hauptsymmetrierichtung des Graphitgitters (siehe auch Abb. 4.1).

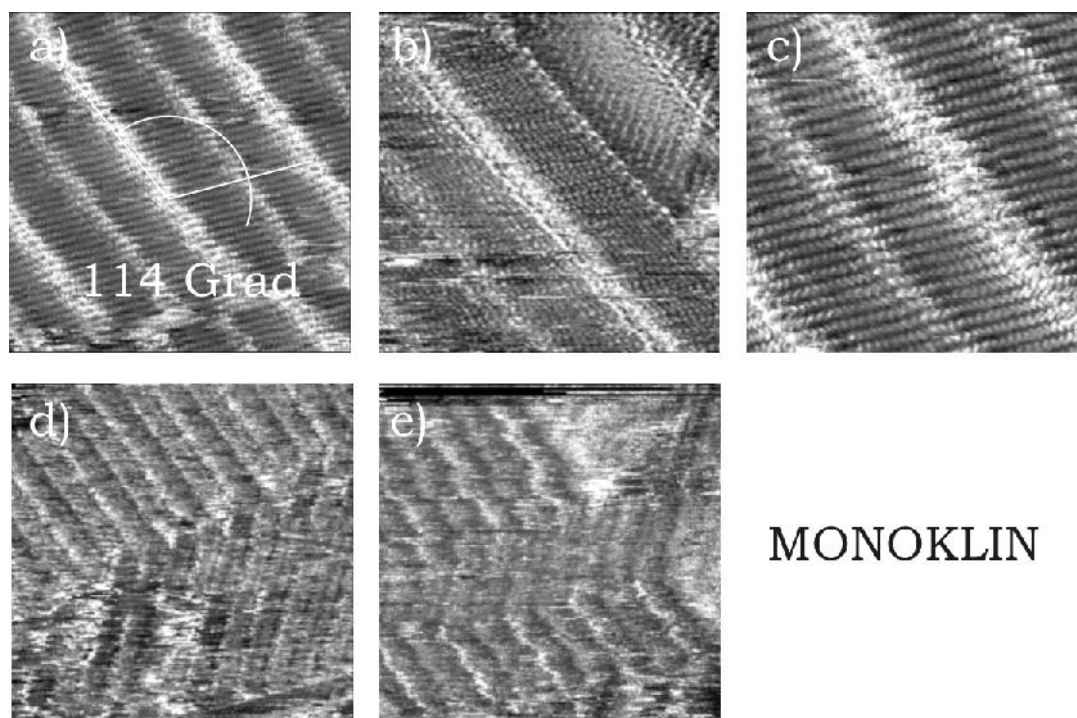
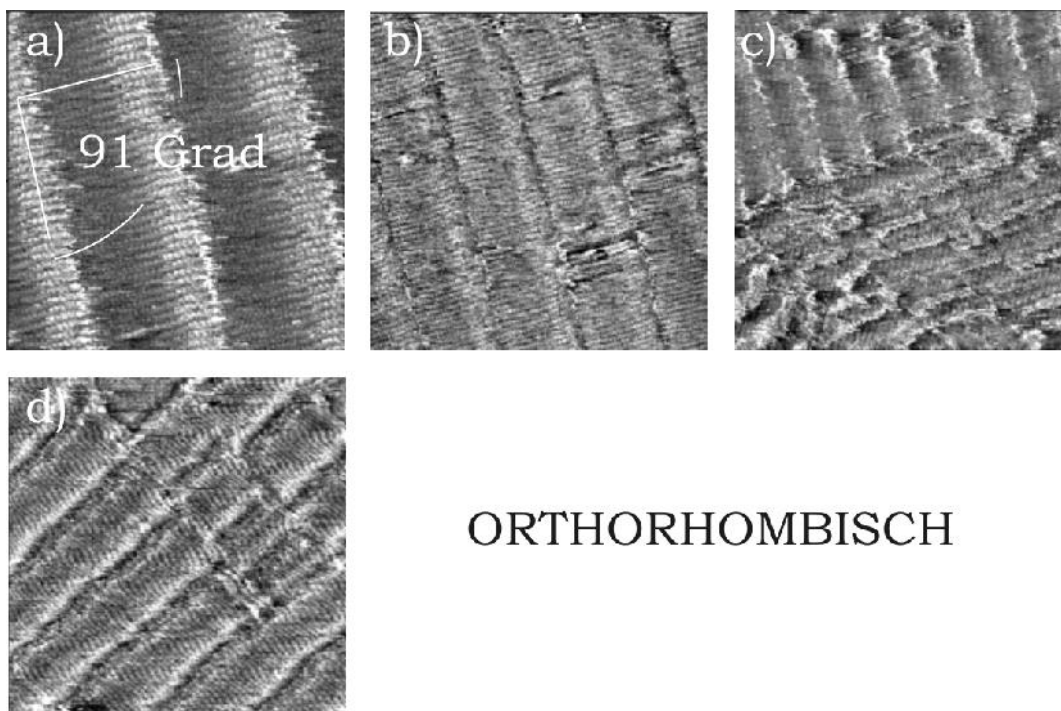


Abb. 5.7: Serie von STM-Bildern von Octacosan-1-ol ($C_{28}H_{57}OH$) in Phenylloctan auf Graphit.

Ein HOPG-Kristall mit hexagonaler oder rhombohedraler Kristallstruktur besitzt die Raumgruppen $P6_3/mmc$ beziehungsweise $R3/m$. Die zweidimensionale Punktgruppensymmetrie der (0001)-Oberfläche dieser Kristalle ist formal $3m$, aber unter Berücksichtigung der speziellen Positionen der Kohlenstoffatome im Gitter beschreibt man sie besser als $6mm$. Diese Symmetrie spiegelt sich in der bevorzugten Orientierung der adsorbierten Moleküle wider, die im 60° - bzw. 120° -Winkel zueinander angeordnet sind (Teilbild b, d, e). In allen Teilbildern können deutlich die Wasserstoffbrückenbindungen als hellere Bereiche mit scheinbar

höherer Elektronendichte erkannt werden. Die Moleküle liegen an den Lamellengrenzen in Phase zueinander, sowohl in Bezug auf die Wasserstoffbrücken als auch die terminalen Methylen-Gruppen. Diese Beschreibung findet sich auch in anderen Arbeiten wieder, die STM-Messungen an primären Alkoholen auf Graphit beschreiben. Es werden aber auch Anordnungen beschrieben, die außer Phase sind und die nur für kurze Kettenlängen gelten (Abb. 5.6 $C_{10}H_{21}OH$) [GNN94].



ORTHORHOMBISCH

Abb. 5.8: Serie von STM-Bildern von Octacosan-1-ol ($C_{28}H_{57}OH$) in Phenyl octan auf Graphit. (leicht Drift verzerrt)

Die schiefe Anordnung der Moleküle (im Bezug auf die Ausrichtung der Molekülachsen zur Lamelle) auf der Oberfläche des Graphits findet sich im monoklinen Volumenkristall von langkettigen primären Alkoholen wieder. Daher wird diese Anordnung im Bezug auf den Kristall auch als „monokline“ Keimphase bezeichnet.

Gleichzeitig kann aber noch eine andere Phase in der Monolage adsorbierter OC-Moleküle identifiziert werden. Eine Anordnung, die eher für unfunktionalisierte Alkane oder ungeradzählige Alkohole typisch ist. Es kommt wieder zu einer in-Phase-Anordnung der Moleküle an den Lamellengrenzen, doch beträgt der Winkel zwischen Molekülachse und Lamelle nun $\sim 90^\circ$. Diese Überstruktur wird im weiteren als „orthorhombische“ Phase bezeichnet (Abb. 5.8). In diesen Aufnahmen fällt die Differenzierung der Endgruppen der Ketten deutlich schwieriger. Einmal liegt die Vermutung nahe, dass es sich nicht um eine OC-Phase handelt, sondern um Alkan-Alkohol-Verunreinigungen. Dies würde bedeuten, dass es in einem Alkan-Alkohol Gemisch zu einer spontanen Phasentrennung kommt, wobei Domänen entstehen, deren Flächen deutlich über einige hundert nm^2 betragen. Zunächst weiß man aus Untersuchungen von [VEK95], dass es zwischen aus Lösung adsorbiertem Triacontan und n-Triacontanol in der Tat zu einer Phasentrennung kommt, wobei einzelne Domänen aufgrund der Ausbildung von charakteristischen Winkeln zwischen Lamelle und Molekülachse identifiziert werden können. Sind Alkohole anderer Kettenlängen in der Lösung

enthalten, kommt es zur Koadsorption und es bilden sich gemischte Alkohol-Alkohol Doppelreihen in den Lamellen aus [EBE94]. Für unsere Untersuchungen wissen wir, dass die Chemikalie zu 99% OC enthält. Die 1% Nebenbestandteile setzen sich aus 5-8 unbekannten n-Alkoholen und Alkanen zusammen (Analysezertifikat). Für die STM-Untersuchungen wurde jedoch ein Anteil der parallelen Struktur von etwa 60% gefunden. Dies ist nicht in Übereinstimmung mit dem Anteil an Verunreinigungen in der Chemikalie. Unwahrscheinlich ist auch eine laterale Segregation und lokale Ansammlung gleichartiger Moleküle nach so kurzer Zeit. Dass diese Moleküle zudem andere Adsorptionseigenschaften besitzen und eher auf der Graphitoberfläche adsorbieren als OC, ist bei diesen Kettenlängen nahezu unwahrscheinlich. Demzufolge muss die neue Phase als reale, hochgeordnete, zweidimensionale Phase von OC betrachtet werden.

Der veränderte Kontrast der Wasserstoffbrücken im STM-Experiment kann durch eine veränderte elektronische Struktur im Bezug der Überstruktur zum Substrat erklärt werden. Es wurde gezeigt, dass der STM-Kontrast funktioneller Gruppen eine Bias-Abhängigkeit zeigt. So kann in der monoklinen Phase der Wasserstoffbrückenbereich gleichzeitig und hochaufgelöst neben den Alkanketten abgebildet werden. Für die parallele Anordnung ist dies scheinbar nicht möglich. Das bedeutet, die Strukturen von verkippter Anordnung und paralleler müssen sich in der Lage der Wasserstoffbrücken auf dem Graphitgitter unterscheiden. Um diese Annahme zu untermauern, sind einfache geometrische Simulationen durchgeführt worden. Durch sie kann die bisherige Annahme der relativen Position des Adsorbens auf dem Substratgitter überprüft werden. So zeigen leichte Veränderungen der Gitterkonstanten der Überstruktur oder auch Rotationen von Molekülgruppen um ein Zentrum oder Rotation der gesamten Überstruktur im Bezug zum Substrat oder Variationen des NND in kleine Schritten sehr deutliche Veränderungen der topografischen Darstellung (Moiré-Pattern in Abb. 5.11) von den wahren STM-Daten. Aufgrund der gewählten Darstellungsform entsprechen diese einfachen Simulationen in etwa den Daten der tunneltroskopischen Aufnahmen. Diese Simulationen sind für die monokline und orthorhombische Phase in den folgenden Abbildungen dargestellt (Abb. 5.9 -monoklin und 5.10 -orthorhombisch).

Bezug nehmend auf die Interpretation von Gunning et al., Bereiche parallel angeordneter Lamellen mit 90° Winkel zwischen Molekülachse und Lamelle seien eine metastabile Struktur, kann nur widerlegend gesagt werden, dass es sich im Falle von OC bei dieser orthorhombischen Überstrukturvariante um eine äußerst stabile Anordnung in der Monolage handelt. Wie für n-Triacontanol, so wird auch für OC ein Zweiphasengebiet beschrieben. Aus Beugungsexperimenten von Ensikat et al. [ENS06] wissen wir, dass OC-Volumenkristalle hauptsächlich in einem orthorhombischen Kristallgitter vorliegen. Die orthorhombische Überstruktur der Monolage auf HOPG kann einem orthorhombischen Volumenkristall hier als Wachstumskeim dienen. Würden wir von der „monoklinen“ Monolage ausgehen, so müssten die folgenden Lagen, die auf der ersten Monolage adsorbieren, eine andere molekulare Orientierung aufweisen, um einen orthorhombischen Volumenkristall bilden zu können.

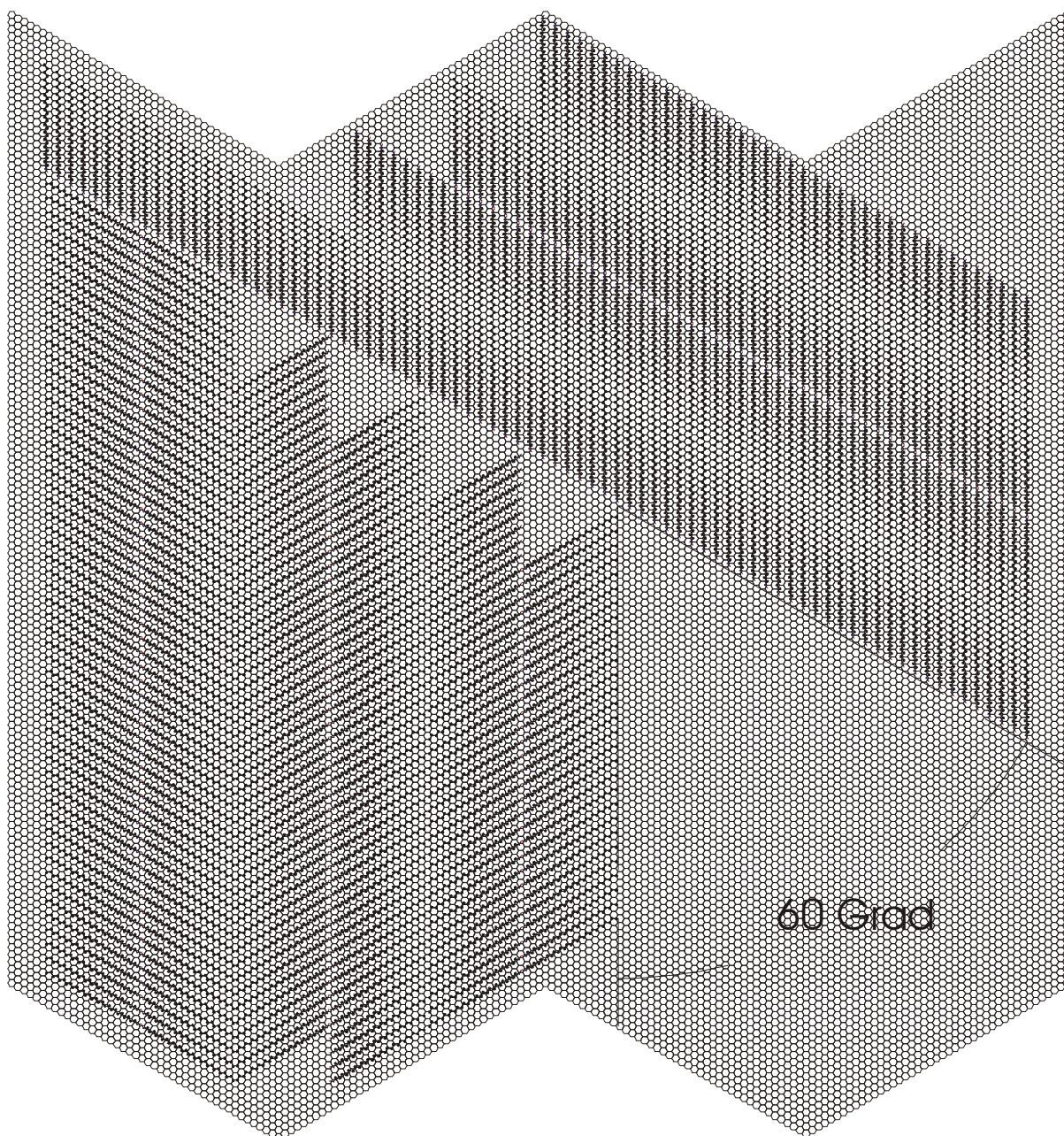


Abb. 5.9: Simulation der Überstruktur von OC auf HOPG als monokline Phase.

Es ist bereits von rotierten zweiten Lagen berichtet worden [GII94]. Im allgemeinen gilt auch, dass der Bezug von Molekülen zum Substrat ab der vierten Monolage durchaus zu vernachlässigen ist. Dies zeigten Röntgenbeugungsexperimente und molekulardynamische Simulationen von Alkanen auf unterschiedlichen Substraten wie SiO_2 oder $\text{Ag}(111)$ [Mo03], [Mo04]. In Konsequenz können sich Moleküle entweder parallel oder senkrecht zur Substratoberfläche anordnen. Trotz dieser Annahme werden in Kapitel 5.4.1.1 Strukturen erkannt, die eindeutig eine Vorzugsorientierung entsprechend der Hauptsymmetrierichtungen des Substrats zeigen.

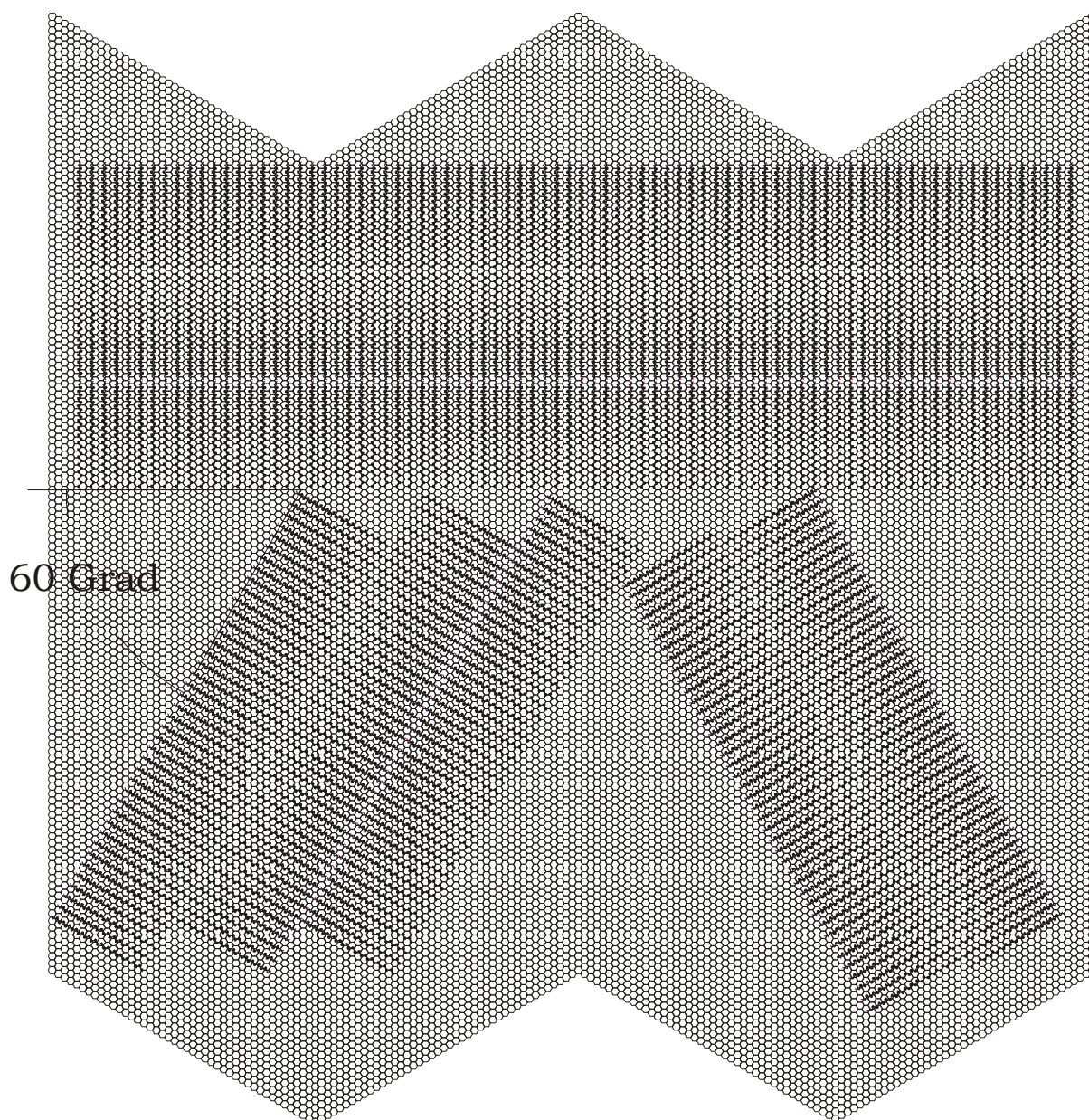


Abb. 5.10: Simulation der Überstruktur von OC auf HOPG als orthorhombische Phase.

Dynamische STM-Serien der orthogonalen Phase werden in Abb. 5.12 gezeigt. Die Bilder beschreiben ein Zeitintervall von 300 s. Man erkennt deutlich die Lamellen der Alkohol-Doppelreihen, wobei die funktionellen Gruppen keinen Kontrast im STM-Bild zeigen. Auffällig sind jedoch Bereiche, in denen ein oder mehrere Molekülfehlstellen auftreten. Sie sind durch einen Pfeil gekennzeichnet. Dass sich die Position des Pfeils mit der Zeit verändert, ist auf mechanische oder thermische Drift zurückzuführen. Die Drift kann mit $0,6\text{\AA}/\text{sec}$ angegeben werden und ist für ein STM-Experiment an Luft und bei RT akzeptabel. Ab Bild g) erscheint am rechten Bildrand ein Bereich mit parallel zueinander angeordneten Alkohol-Molekülreihen. Diese Phase ist durch Fehlstellen, aber auch Fehlstellenwanderung gekennzeichnet. Wie in der orthorhombischen Phase desorbieren Moleküle aus der Monolage in die Lösung und werden von dort redeponiert.

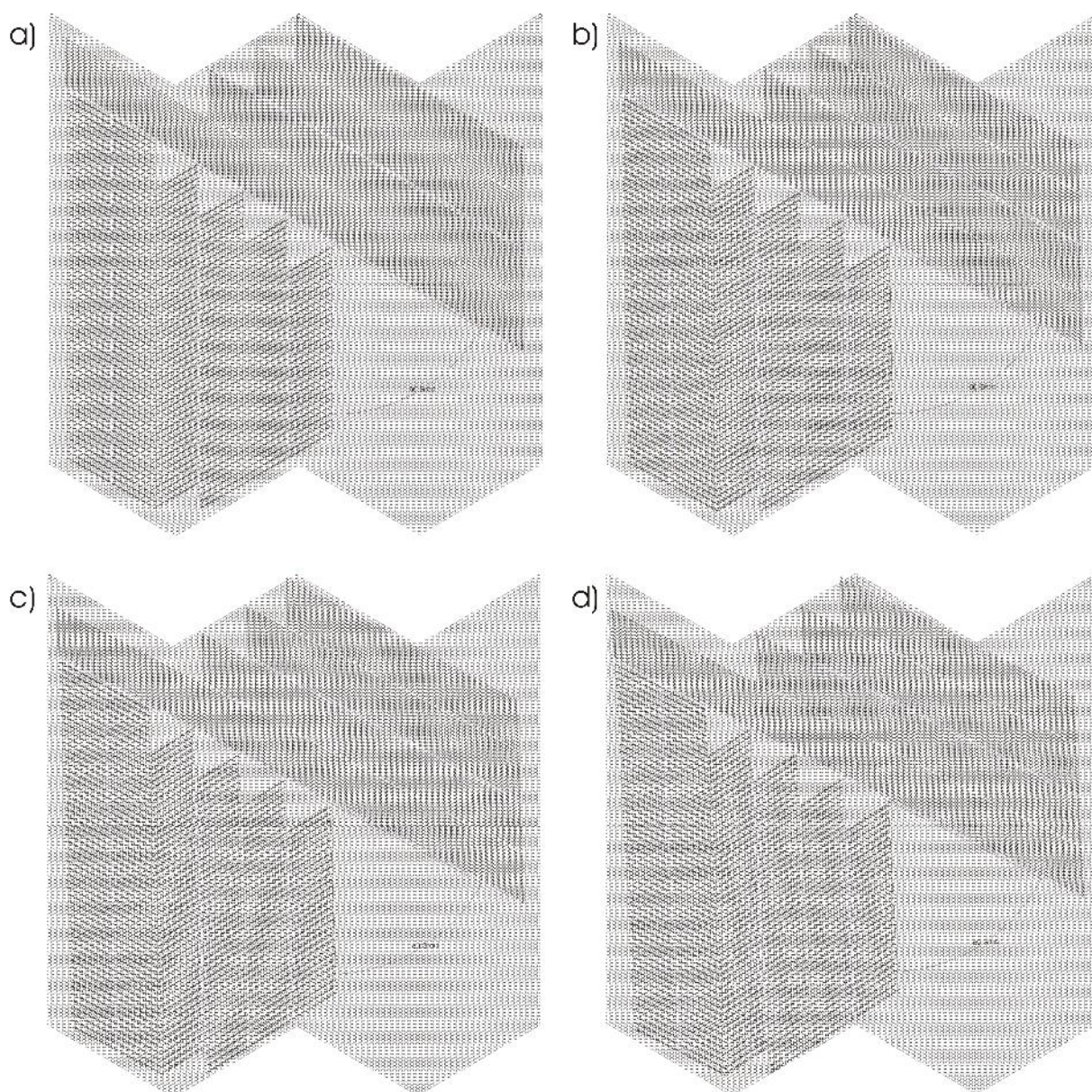


Abb. 5.11: Darstellung der Simulationsergebnisse orthorhombischen Überstruktur von OC auf HOPG bei Verdrehung des Substratgitters gegen das Adsorbatgitter a) 0° , b) 1° , c) 2° , d) 3° .

Unter thermodynamischen und kinetischen Gesichtspunkten gilt für beide Phasen, dass deren Kontaktbereich instabil ist im Vergleich zu den reinen Phasenbereichen. Dies folgt natürlich aufgrund der vermutlich verspannten Anordnung der Moleküle an der Phasengrenze im Bezug auf das Substrat. Auch fällt in der monoklinen Phase deutlich auf, dass die terminalen Wasserstoffbrücken und terminalen Methylgruppen, im Gegensatz zu denen in der „orthorhombischen“ Phase, einen deutlich differenzierten elektronischen Kontrast zeigen.

Bei genauer Betrachtung der STM-Daten erkennt man Bereiche mit stark korrugierter Oberfläche. Die absoluten Höhen für die Bildserie in Abb. 5.12 variieren von 1,67 nm in a) bis zu 3,10 nm in i). Diese Dimensionen sind nicht auf ein verrauschtes Stromsignal zurückzuführen, vielmehr scheint es so, als ob sich die Moleküle in diesen Arealen in einer aufgerichtete-

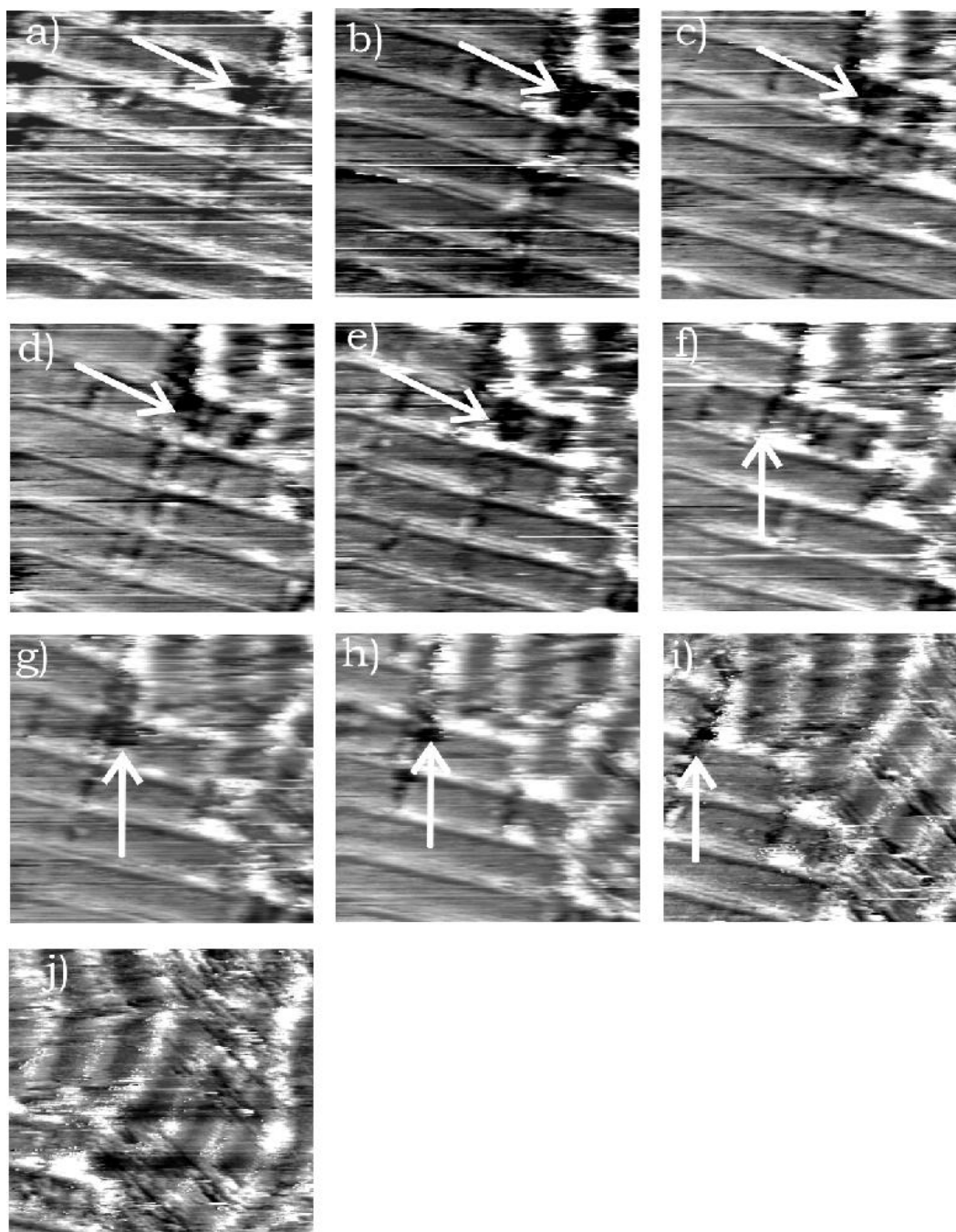


Abb. 5.12: Serie von STM-Bildern von Octacosan-1-ol ($C_{28}H_{57}OH$) in Phenylheptan auf Graphit. Deutlich ist die "orthorhombische Phase" zu erkennen. Die Molekülachsen stehen im Winkel von 90° zu den Lamellen. Im Verlauf der Serie erkennt man die Dynamik der Gitterfehler-Fluktuation. Einzelne Moleküle desorbieren aus der Monolage in die Lösung, es entstehen Gitterfehler. Im nächsten Bild sind die Fehlstellen schon wieder durch neu adsorbierte Moleküle aufgefüllt. Alle Bilder sind in Folge bei Raumtemperatur und unter Argonatmosphäre aufgenommen worden. $I_t < 1 \text{ nA}$, $U_{\text{Bias}} = 1200 \text{ mV}$, $28,3 \text{ nm} \cdot 28,3 \text{ nm}$.

ten, zur Basalfläche verkippten Anordnung befinden. Untersuchungen von Langmuir-Filmen auf Quecksilber aus aliphatischen Alkoholen unterschiedlicher Kettenlänge zeigen, dass Phasen mit parallel und senkrecht angeordneten Molekülen auf der Hg-Oberfläche koexistent sein können [KRA04]. Für den Fall der Adsorption aus Lösung entstehen durch Diffusionsvorgänge geschlossenen Monolagen. Hierbei müssen die verschiedenen Teilschritte, die dieser Adsorptionsvorgang durchläuft, betrachtet werden. Die erste Annäherung der

Moleküle an die Oberfläche erfolgt im solvatisierten Zustand. Spürt das solvatisierte Molekül den Einfluss der Oberfläche, wird zunächst ein Teil der Solvathülle abgestreift. Dies findet hauptsächlich an den energetisch ungünstigen Positionen statt, im Krümmungsbereich an den terminalen Gruppen im Molekül. Die Moleküle können nun mit den terminalen Gruppen auf dem Substrat adsorbieren. Es kommt zur gruppenweisen Anordnung senkrecht zur Oberfläche. Nach weiterer Annäherung der Ketten an die Oberfläche wird der nächste Teil der Solvathülle entfernt, die Moleküle physisorbieren, es kommt zum „random walk“ über die Oberfläche, bis ein energetisch favorisierter Adsorptionsplatz erreicht wird. Aus den bekannten Daten kann eine Abhängigkeit der Struktur von der Kettenlänge erkannt und so ein Phasendiagramm erstellt werden (Abb. 5.13).

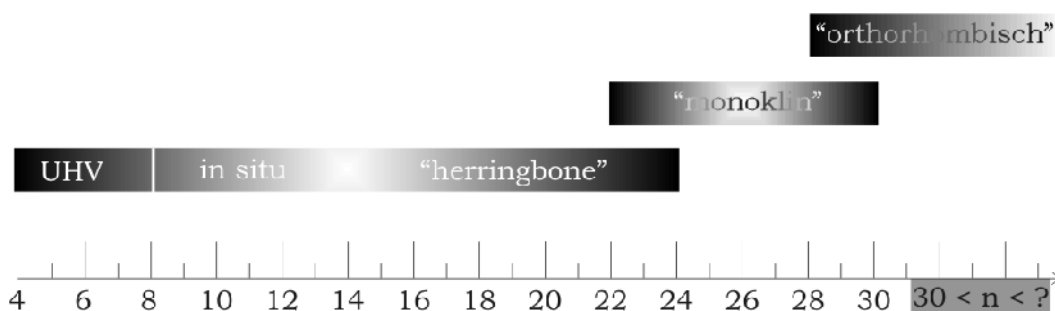


Abb. 5.13: In Abhängigkeit der Kettenlänge auftretende Phasen bei geraden Alkoholen.

Durch die orthorhombische Anordnung der Alkohol-Moleküle ab einer Kettenlänge von $n \geq 28$ in Analogie zu den reinen Alkanen, lässt sich die Wechselwirkung der Wasserstoffbrücken, die die Moleküle in die „herringbone“ oder „monokline“ Anordnung zwingt, bestimmen. Der strukturbestimmende Einfluss der H-Brücken wird für $n \geq 28$ von den van-der-Waals-Kräften des Alkanrückgrads ausgeglichen. Bei einer Wechselwirkungsenergie zwischen zwei Molekülen von 6,4 kJ/mol pro Methyleinheit kann durch Multiplikation mit der Gliederzahl n der gesamte van-der-Waals-Anteil berechnet werden. Er beläuft sich auf 167 kJ/mol. Der Anteil der Dimerisierung und der Wasserstoffbrücken an der intermolekularen Wechselwirkung pro Wasserstoffbrücke muss entsprechend größer sein. Dies entspricht den Literaturwerten (80 – 250 kJ/mol) für Wasserstoffbrücken in Lösungsmitteln. Sie sind der energetische Antrieb zur Ausbildung der monoklinen Molekülanordnung auf der HOPG-Oberfläche. Ist der Energiegewinn durch den van-der-Waals-Anteil der intermolekularen Wechselwirkungen groß genug, so wird die Kontaktfläche zweier Moleküle maximal und die optimale Geometrie zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken kann nicht ausgebildet werden.

Die STM-Experimente konnten einen Eindruck der Monolagen-Strukturen von OC auf der Basalfläche von Graphit vermitteln. Dabei konnte eine neue Phase identifiziert werden, die bislang als metastabile Subphase beschrieben wurde. Für die weiteren Experimente ist eben diese Phase eine wichtige Struktur, aus der vielleicht die auf pflanzlichen Oberflächen beobachteten Kristallstrukturen abgeleitet werden können. Zusammenfassend muss aber gesagt werden, dass alleine aus STM-Daten keine zuverlässige Vorhersage in Bezug auf das dreidimensionale Wachstum von n -Alkanen und Alkoholen gemacht werden kann.

5.1.5 *Multilagen-Adsorption von Octacosan-1-ol auf HOPG: AFM-Messungen*

5.1.5.1 *Das Schmelzverhalten von Octacosan-1-ol auf HOPG*

Um das Adsorptionsverhalten von OC nicht nur in der Monolage, sondern auch im Multilagenbereich verstehen zu können, wurden einfache Temperserien durchgeführt. Zum einen war es das Ziel, möglichst dünne Schichten auf Graphit zu präparieren, zum anderen aber auch thermisch induzierte Kristallisation der Komponente verfolgen zu können. Die kontinuierliche Desorption der Moleküle in die Gasphase aus dem Multilagenbereich bis hin zur Monolage und die dadurch entstehenden Strukturen sollten so mit dem AFM verfolgt werden können. Eine AFM-Aufnahme der erstarrten Schmelze zeigt die folgende Abbildung 5.14:

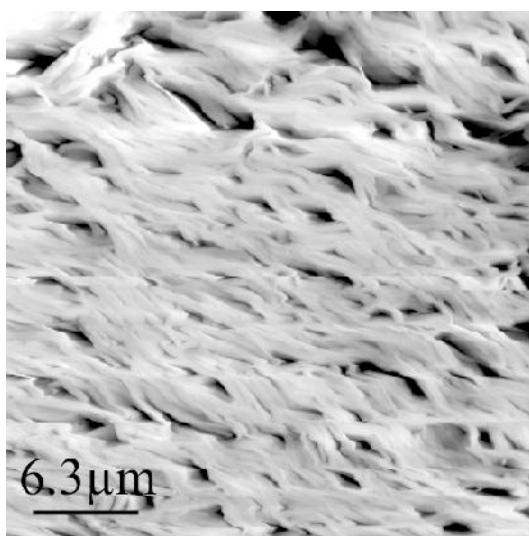


Abb. 5.14: AFM-Topographie-Bild einer auf HOPG erstarrten Schmelze von OC.

Nach der Präparation des HOPG wird der primäre Alkohol in fester Form auf das Substrat aufgebracht und unter Argonatmosphäre auf 373 K erhitzt. In unterschiedlich langen Zeitintervallen werden die Proben auf dieser Temperatur gehalten, dann abgeschreckt und mittels AFM untersucht. Die Strukturen, die nach dem Abschrecken erhalten bleiben, sind kinetisch stabil und repräsentativ für die Hochtemperaturstrukturen von Alkanen auf Graphit. Folgende Bilderserien beschreiben die typische Musterbildung von OC auf einer HOPG (0001)-Basalebene während der Desorption der Moleküle. Wie anzunehmen ist, kann bei kurzen Heizperioden eine deutlich höhere Bedeckung als bei längeren Heizperioden festgestellt werden. In Abb.5.15 ist eine 120 s lang erhitzte Probenoberfläche gezeigt. Man erkennt zwei Strukturtypen auf der Graphit (0001)-Oberfläche, zum einen isolierte Strukturen in Form kleiner Cluster. Die Gesamtfläche der Cluster beträgt mit $2,74 \mu\text{m}^2$ etwa 11% mit einem Gesamtvolumen von $\sim 0,05 \mu\text{m}^3$. Diese Serie zeigt einen für dieses Experiment typischen Oberflächenausschnitt. Zum anderen erkennt man deutlich zwischen den Clustern ein Lagenwachstum. Die Schichten bestehen aus mehreren Lagen von Molekülen, die scheinbar in Vorzugsrichtungen von etwa 90° zueinander angeordnet sind (Abb. 5.15). Die Dicke dieser Schichten variiert zwischen 0,5 nm und 1,2 nm. Dies ist viel kleiner als die Länge der OC-Moleküle, folglich korrespondiert die Schichtdicke näherungsweise mit einer

zur Basalfläche des Graphits parallelen Anordnung der OC-Moleküle.

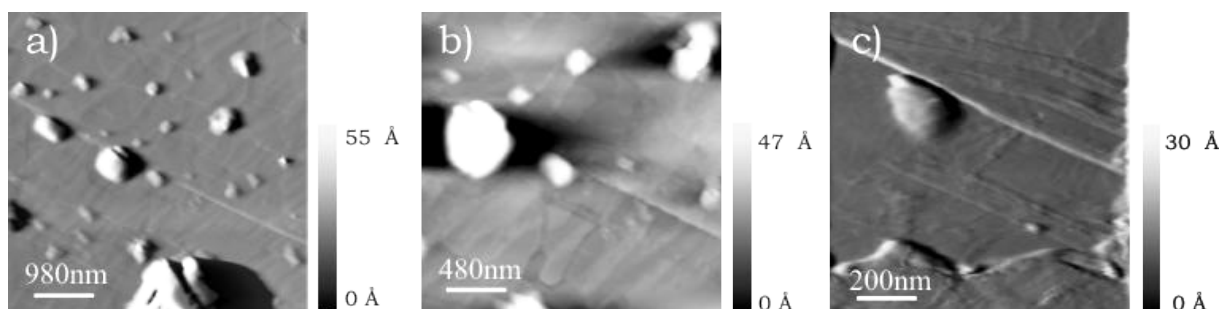


Abb. 5.15: AFM-Phasen (a,c) und Topographieaufnahme einer mit OC beschichteten HOPG-Oberfläche nach 120 s tempern bei 358K.

Dabei sind die erkennbaren Stufenkanten bis zu drei Monolagen hoch. Anhand der STM-Messungen im vorangegangenen Kapitel ist die Anordnung der Moleküle in der ersten Monolage bekannt. Für die folgenden Lagen kann man entweder die postulierte parallele Anordnung erwarten oder es kann bei größeren Clustern, deren Höhe ungefähr der doppelten Moleküllänge mit 7,8 nm entspricht, eine vertikalen Ausrichtung der Moleküle annehmen. Martin et al. [MTI98], [MTI98a], [MTI99] und MacDonald et al. [MAC04] schlussfolgerten für die bei deren Adsorptions- und Verdunstungsexperimenten an Alkanschichtsystemen festgestellten Schichtdicken koexistente, parallele und vertikale Anordnung der Alkanmoleküle. Dieses Ergebnis ist auch konsistent mit den bereits erwähnten Messungen von Mo et al [MO03], [MO04]. Für den hier verwendeten Alkohol (OC) kann in Analogie zu den STM-Experimenten von einer Bilagenanordnung der Moleküle in den Clustern aufgrund der Wasserstoffbrückenbindungen ausgegangen werden.

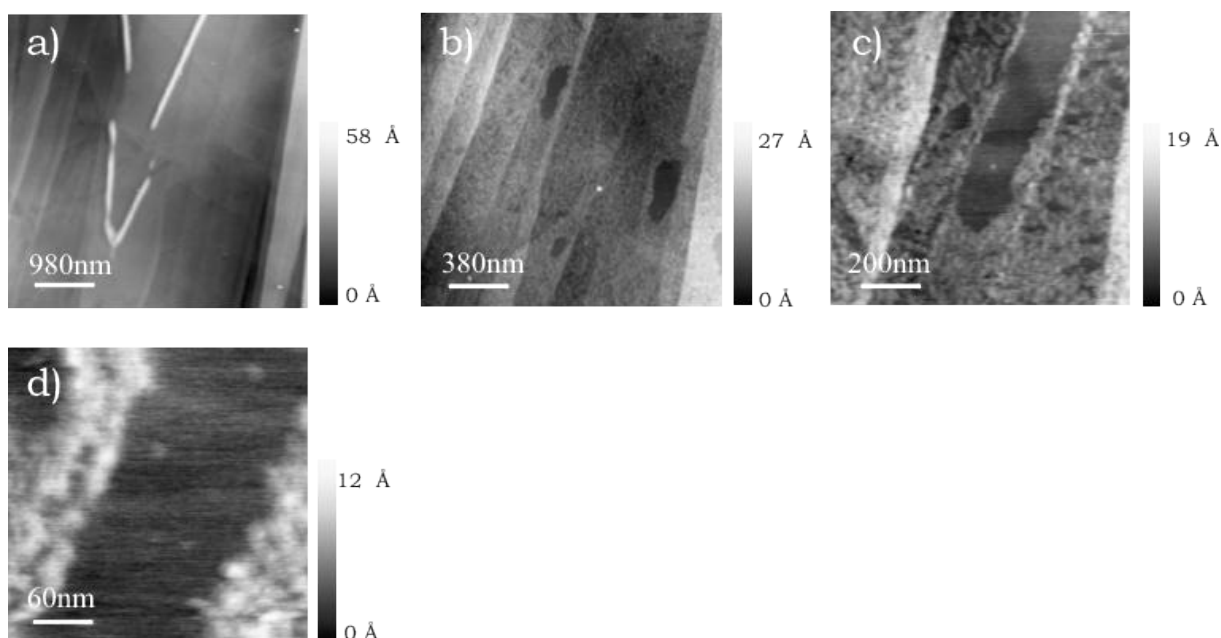


Abb. 5.16: AFM-Phasenbilder einer mit OC beschichteten HOPG-Oberfläche nach 600 s tempern bei 358K.

Für die in der Abb. 5.15 gezeigten Schichten muss von einer parallelen Anordnung der Moleküle in den Lagen ausgegangen werden: Es sind keine Stufenkanten vorhanden, die auch nur annähernd der Moleküllänge entsprechen. Ein eventueller Tiltwinkel zur Oberflä-

che von höchstens 12° wurde noch nicht beobachtet. Beide Strukturtypen folgen nicht der hexagonalen Symmetrie des Graphitgitter. Zum einen kann dies durch einen „Surface Freezing“-Effekt erklärt werden. Zum anderen kann es für die Cluster auch zum Verlust des Substrateinflusses aufgrund der orthogonalen Ausrichtung kommen. In dieser dominieren die Bulk-Eigenschaften der n-Alkohole und bestimmen somit das Kristallisationsverhalten. Weitere Desorption von Molekülen während einer 600 s dauernden Temperperiode löst die Bildung von zwei interessanten, nanoskaligen Strukturen aus. Diese, für diese Temperdauer reproduzierbare, Strukturbildung ist exemplarisch in der Zoomserie von Abb. 5.16 dargestellt. Die Moleküle sind aus den Bulk-Bereichen desorbiert und es resultiert eine Sub-Monolagenbedeckung. Partiiell dekorierte Graphit-Terrassen zeigen eine erhöhte Rauigkeit gegenüber den inselartigen Vertiefungen. Vergrößert man die Abbildungen, so erkennt man zufällig verteilte, kleine Molekülknäuel (Abb. 5.16 c, d). Diese Knäuel bedecken im statistischen Mittel etwa 60% der Graphitoberfläche und zeigen eine Höhenverteilung zwischen 0,6 – 0,8 nm. Im allgemeinen sind diese Strukturen auch als sogenannte „Dewetting-Strukturen“ bekannt. Die Abwesenheit von erkennbaren Strukturelementen innerhalb der Vertiefungen hat nicht unmittelbar zur Folge, dass hier alle Moleküle vollständig desorbiert sind. Mittels AFM war es nur nicht möglich, Strukturen von molekularer Größe in diesen Vertiefungen aufzulösen. Womöglich bleibt eine geschlossene Monolage hochorientierter Moleküle erhalten, wie es mittels STM beobachtet und auch durch TDS-Experimente [PAS01] bestätigt wird. Die lateralen Dimensionen der vertieften Inseln schwanken zwischen 80 nm und 500 nm, wobei das Mittel bei etwa 150 nm liegt, offensichtlich limitiert durch die Terrassenbreite des Substrats. Die Vertiefungen in Abb. 5.16 b) erscheinen nierenförmig. Sie sind durch das Zusammenwachsen zweier kleiner Vertiefungen entstanden. Weiterhin sind Stufenkanten als energetisch bevorzugte Adsorptionsplätze in Form höher abgebildeter Bereiche in Abb. 5.16 c) zu erkennen. Hier kommt es zu Aggregation von Material, welches durch Oberflächendiffusion an die Stufen gelangt.

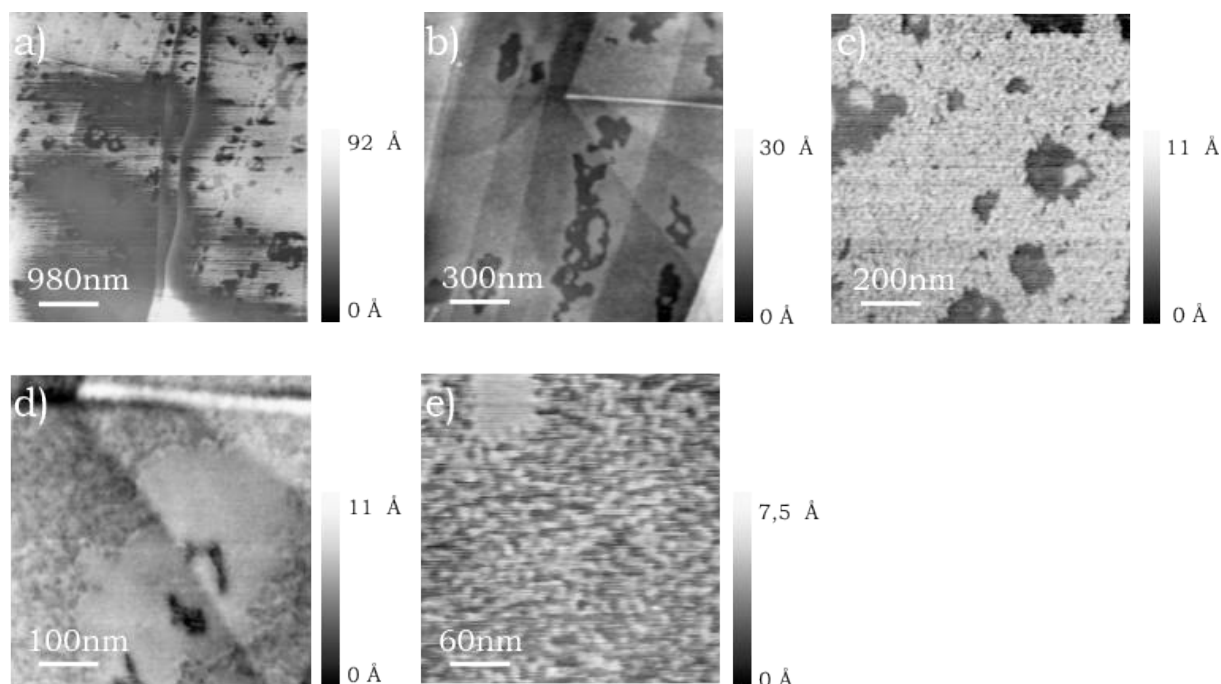


Abb. 5.17: AFM-Phasenbilder einer mit OC beschichteten HOPG-Oberfläche nach 900 s tempern bei 358K.

Auch nach längerem Erhitzen der Proben zeigen sich die typischen Dewetting-Strukturen (Abb. 5.17). Sie werden weiterhin durch zwei Strukturtypen bestimmt, entnetzte Bereiche in Form rundlicher Vertiefungen und mit Molekülknäueln dekorierte Terrassen. Interessanterweise schwankt die Schichtdicke mit zunehmender Temperdauer weiterhin unverändert zwischen 0,6 nm und 0,8 nm. Nur die entnetzten Bereiche werden größer, wachsen zusammen und nehmen ca. 22 % der Oberfläche ein. Dieses Verhalten ist nicht verwunderlich, da mit zunehmender Temperdauer Moleküle von der Oberfläche irreversibel desorbieren und dies bevorzugt und schneller an den Inselrändern. Selbst die Dichte der Molekülknäuel auf den Terrassen nimmt ab. Nur 49 % der Oberfläche der Terrassen ist mit ihnen bedeckt.

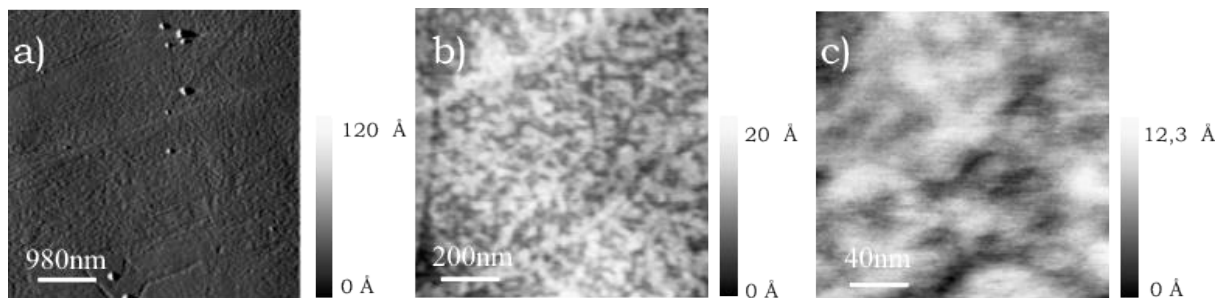


Abb. 5.18: AFM-Phasenbilder einer mit OC beschichteten HOPG-Oberfläche nach 1200 s tempern bei 358K.

Nach 1200 s tempern werden die entnetzten Bereiche größer, dennoch zeigen sich immer noch vereinzelte Inseln. Sie sind flächendeckend umrahmt von Bereichen zusammenhängender Cluster (Abb. 5.18). Hier sind auch die dekorierten Stufenkanten als bevorzugter Adsorptionsplatz deutlich hervorgehoben.

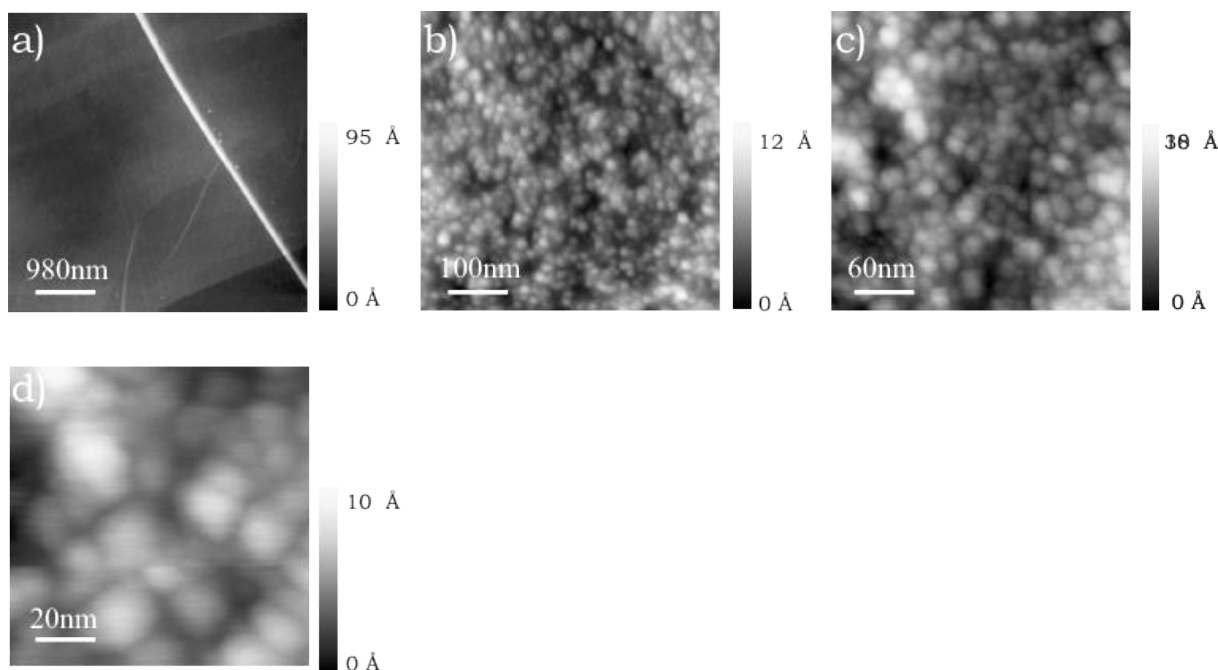


Abb. 5.19: AFM-Phasenbilder einer mit OC beschichteten HOPG-Oberfläche nach 1800 s tempern bei 358K.

Verlängert man die Temperdauer auf insgesamt 1800 s, so entsteht eine stabile Oberflächendekoration aus statistisch verteilten Clustern (Abb. 5.19). Sämtliche Inseln sind verschwunden und die Adsorbatstruktur bleibt auch nach längerem Tempern stabil. An

dieser Stelle reicht die gewählte Temperatur nahe der Schmelztemperatur des Octacosan-1-ols für dieses Experiment nicht mehr aus, dass noch weitere Moleküle von der Oberfläche in die Gasphase desorbieren können.

5.1.5.2 *Diskussion der Ergebnisse*

Im Allgemeinen lassen sich Flüssigkeiten gut unterkühlen. Je nach Substanz können beim Abkühlen Temperaturen weit unterhalb des thermodynamischen Gleichgewichtes erreicht werden, ohne dass die Probe gefriert. Bringt man eine feste Probe zum Schmelzen, wird dies in der Regel bei der Temperatur des thermodynamischen Gleichgewichtes stattfinden. Überhitzung ist ein weitaus weniger ausgeprägtes Phänomen als Unterkühlung. Wird ein und dieselbe Probe mehrmals abgekühlt, so gefriert sie keineswegs immer bei der gleichen Temperatur. Das Gefrieren ist ein statistischer Prozess, für den lediglich eine gewisse Wahrscheinlichkeit angegeben werden kann. Eine scharf definierte Gefriertemperatur existiert nicht [GAN98], [GAN98a], [GAN00a].

Der Gefrierprozess der n-Alkane ist seit langem Thema zahlreicher Veröffentlichungen, da bei ihnen erstmals das Phänomen des Oberflächengefrierens beobachtet wurde [SLO03]. Hierbei bildet sich oberhalb des Schmelzpunktes eine feste Oberflächenschicht an der Grenzfläche zur Luft. Dieses Phänomen war vorher bei keiner Substanz beobachtet worden. Nachfolgende Untersuchungen zeigen die Existenz solcher Schichten auch bei Alkoholen [GAN98]. Um das „*Surface Freezing*“ in einen Bezug zu den Messdaten stellen zu können, nehmen wir folgenden Sachverhalt an. Während des Schmelzvorgangs bricht das geordnete Alkangitter auf. Die all-trans-Konformation ist im flüssigen Zustand wenige Grad über dem Schmelzpunkt nicht mehr die bevorzugte. Bei Raumtemperatur wird entsprechend Abb.3.12 die energieärmere gauche Konformation eingenommen. Aufgrund der freien Drehbarkeit um die C-C-Bindungen kommt es zum „Kräuseln“ der Moleküle, d.h. zur Rotation um beliebig viele Einzelbindungen in statistisch verteilte trans/trans+ oder gauche/gauche+ und anti Konformationen. Wird die Probe nun getempert, so desorbieren von der Oberfläche des Graphits einzelne Moleküle in die Gasphase, wobei es zur Ausbildung von Dewetting-Strukturen kommt. Um die Proben mit dem AFM untersuchen zu können, werden sie auf Raumtemperatur abgeschreckt, wobei der Alkohol gefriert. Während des Gefrierens der obersten Lage bildet sich eine langreichweitige zweidimensionale Ordnung in einer Doppelschicht aus Wasserstoffbrücken-verknüpften Molekülen aus, die Moleküle im Volumen unterliegen einer stochastischen Verteilung. Dieses Verhalten spiegelt sich in Abb.5.15 wider. Verzerrt kubische Strukturen sind scheinbar ohne jeglichen Einfluss der Graphitoberfläche gewachsen, d.h. die strukturbestimmenden Parameter und der kristalline Charakter sind hier durch die erstarrte oberere Bilage des Alkohols definiert und nicht durch die HOPG-Oberfläche. An der erstarrten Bilage adsorbieren weitere Moleküle aus dem flüssigen Volumen des Tropfens und weiteres Wachstum in Richtung der HOPG-Oberfläche findet statt.

Verlängert man die Temperdauer, so desorbieren die Moleküle aus dem Multilagenbereich bevor die Monolage desorbiert. Dieses Verhalten wurde durch Müller und Flynn mittels TDS unter UHV-Bedingungen nachgewiesen [MÜL03] und spricht für die Stabilität von Alkan/ol Monolagen auf Graphit. Die Monolage OC auf Graphit zeigt bei in-situ STM-Messungen einen epitaktischen Bezug zum Substrat. Hier aber wird die Wechselwirkungsenergie zum Substrat überkompensiert und die Methylengruppen können durch Rotation um die Bindungsachsen auch beliebige, energetisch ungünstige Winkel um die gauche Konformati-

on einnehmen. Beim Einfrieren werden diese Strukturen auf der HOPG-Oberfläche kinetisch stabilisiert. Aufgrund der Van-der-Waals-Wechselwirkungsenergie zwischen den Molekülen und dem Substrat wird die Energiebarriere zwischen gauche und trans Konformation nicht mehr überschritten und die Moleküle liegen als „Knäuel“ auf der HOPG-Oberfläche. Diese Aussage korreliert mit den Abbildungen der „Molekülknäuel“ in den Abbildungen 5.16-5.19, wo in den jeweiligen Ausschnittsvergrößerungen deutlich kleine Cluster erkannt und den Molekülknäueln zugeordnet werden können. Während der Temperphase und der dadurch bedingten Desorption von Molekülen aus den Inseln auf der HOPG-Oberfläche, bleiben diese „Knäuel“ erhalten und verändern ihre Größe nicht. Stattdessen aggregieren sie und die Fläche der nicht dekorierten Bereiche wird größer. Dennoch zeigen die Filme ein Entnetzungsverhalten, wie es für Alkane auf Graphit eigentlich untypisch sein sollte. Der Alkohol kann im geschmolzenen Zustand als Flüssigkeit angesehen werden und sollte die Graphitoberfläche total benetzen. Parallel zur Desorption der Moleküle bei 373 K aus der flüssig/gas-Grenzfläche tritt „Dewetting“ auf und kann über den Spreitungskoeffizienten S beschrieben werden und tritt auf, wenn $S < 0$.

$$S = \gamma_{G/HOPG} - \gamma_{G/OC} - \gamma_{OC/HOPG}$$

Mit $\gamma_{G/HOPG}$ als Gas/HOPG Grenzflächenenergie, $\gamma_{G/OC}$ als Gas/Octacosan-1-ol und $\gamma_{OC/HOPG}$ als Octacosan-1-ol/HOPG Grenzflächenenergie. Ebenfalls für ein Dewetting spricht die konstante Höhe der Schichten auf den Graphitterassen. Material verdampft nicht nur an den Stufenkanten der Inseln, sondern auch aus den Schichten. Dennoch kommt es nicht zu einer Reduktion der Stufenhöhe, sondern die Moleküle bilden sehr kleine Strukturelemente oder Knäuel, die als dreidimensionale Phase beschrieben werden können. In dieser Phase ist die genaue Anordnung der Moleküle unbekannt. Anhand der Dimensionen der Knäuel kann man für die kleinsten (mit Ausdehnungen von 10 nm * 10 nm und einer Höhe von 0,6 nm) etwa 18 Moleküle im Volumen annehmen. Größere Strukturelemente scheinen Aggregate dieser kleinsten Einheit zu sein. Diese Aggregate wiederum können die Oberflächenstruktur mit wellenartigem Muster in den größeren Ausschnitten der Abb. 5.17 e) und 5.18 b) bilden. In manchen Abbildungen der Knäuelstrukturen zeigten sich merkwürdige Modulationen in den Schichten. In Abb. 5.20 ist exemplarisch ein 1200 s getemperter Probenausschnitt gezeigt. Die Schichthöhe beträgt erneut 0,6 nm-0,8 nm.

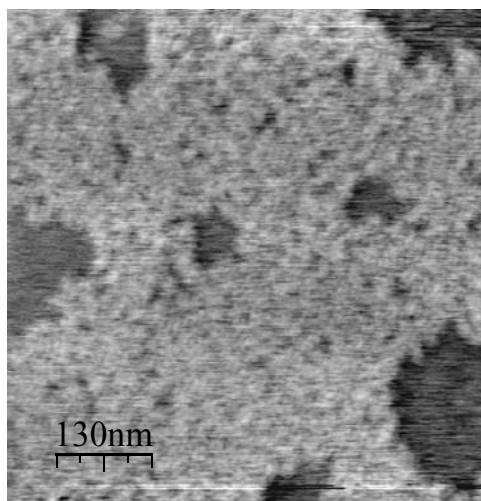


Abb. 5.20: Modulationen in den Knäuelstrukturen (636 nm * 636 nm)

Man erkennt deutlich eine Vorzugsrichtung in der Aneinanderreihung der Cluster zu Streifen, die diagonal von der rechten oberen Ecke nach links unten verlaufen. Dieser Ausschnitt ist nicht repräsentativ für die gesamte Oberfläche der Probe, wo nur ca. 8% der Knäuel Phase eine derartige Überstruktur ausbilden. Trotzdem kann sie als eigenständige Phase bezeichnet werden. Eine 2D-FFT zeigt als mittleren Abstand der Cluster etwa 3 nm-5 nm (Abb. 5.21).

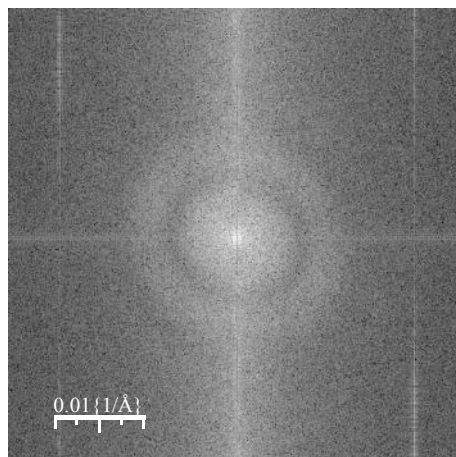


Abb. 5.21: 2D Fouriertransformation der Abb. 5.20.

Die Präparation dünner Filme auf Graphit durch einfaches Tempern der mit OC bedeckten Probe in Schutzgasatmosphäre hat sich als nicht sehr erfolgreich erwiesen. Die Kristallisation der Volumenphasen auf Graphit lässt einen deutlichen Einfluss des Substrats vermissen. Stattdessen muss ein „*Surface Freezing*“-Effekt angenommen werden, der die beobachteten Oberflächenstrukturen erklärt. Die bisherigen Messungen erklären auch noch nicht den Übergang vom zweidimensionalen Wachstum hin zu Volumenstrukturen und können dementsprechend nicht mit den Volumenstrukturen auf nativen Oberflächen korreliert werden. Im Folgenden werden weitere Präparationsmethoden wie das „*Drop casting*“, „*Spin-coating*“ oder die „*Physical Vapor Deposition (PVD)*“ getestet, um die Strukturen auf den nativen Oberflächen nachbilden zu können. Im folgenden Kapitel wird mit der Probenpräparationen aus Lösung begonnen.

5.2 Lichtmikroskopische Charakterisierung dünner Filme von Octacosan-1-ol auf HOPG

Für die Präparation dünner Filme auf artifiziellen Oberflächen aus Lösungsmitteln gelten die schon behandelten Einschränkungen. Vom „Coffee-drop“ Effekt und den daraus resultierenden Schwierigkeiten beim Benetzen von Graphitoberflächen im „Drop casting“-Verfahren einmal abgesehen, sollte es möglich sein, mit einer sehr einfachen und unkomplizierten Präparationsmethode dünne Filme herstellen zu können. Auch in dieser Versuchsreihe wird wiederum Graphit benutzt, um einen möglichen epitaktischen Einfluss des Substrats auf das Wachstum von Alkohol-Kristallen ausnutzen zu können. Die Mischungen von OC und Chloroform oder Ethanol oder Phenylheptan werden in unterschiedlichen Massenprozenten angesetzt, um die optimale Konzentration für die Beschichtung herauszufinden. Die Beschichtung erfolgt durch Auftropfen von 10 µl Lösung auf die Substratoberfläche, durch Eintauchen des Substrats in eine konzentrierte Lösung oder durch „Spin coating“³⁸. In der Reihe der Lösungsmittel Phenylheptan, Chloroform (1.06 D³⁹) und Ethanol (1.7 D) nimmt die Polarität zu (zum Vergleich H₂O: 1.85 D).

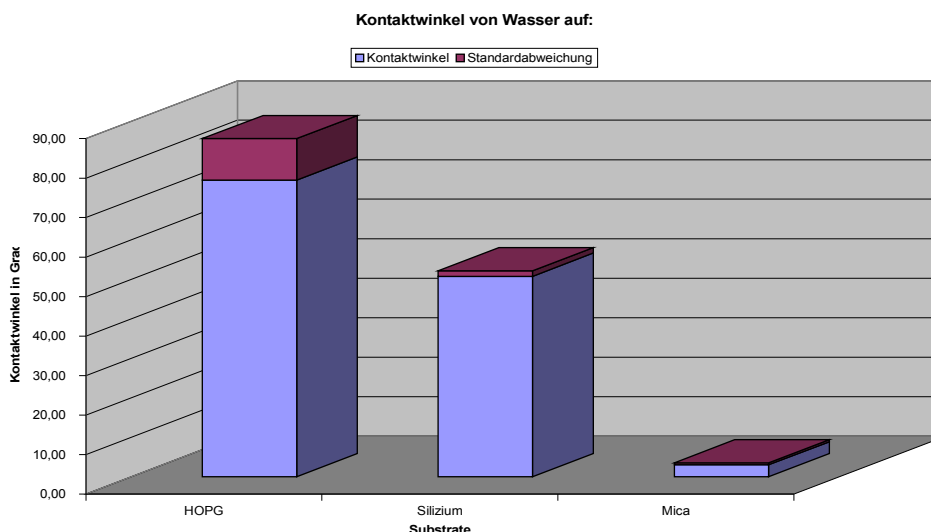


Tabelle 2: Gemessene Kontaktwinkel von Wasser auf HOPG, Siliziumoxid und Mica (Muskovit-Glimmer).

Ebenso nimmt die Polarität der Oberflächen in der Reihenfolge HOPG, oxidiertes Silizium und Glimmer zu. Dies wurde durch Kontaktwinkelmessungen von Wasser auf den jeweiligen Substraten nachgewiesen. Tabelle 2 zeigt die Kontaktwinkel von Wasser auf den unterschiedlichen Substraten, die für diese Versuchsreihen zur Verfügung standen. Durch die apolaren Eigenschaften der Graphitoberfläche resultiert ein Kontaktwinkel von etwa 80°. Für Siliziumoxid ergibt sich ein Kontaktwinkel von etwa 47°. Für oxidierte Siliziumwafer werden in der Regel zwei unterschiedliche Kontaktwinkel gemessen. Je nachdem, ob die Wafer in Sauerstoffatmosphäre getempert oder an feuchter Luft langzeit oxidiert wurden, besitzen sie eine unterschiedliche Oberflächenterminierung. Während bei den Hochtemperaturproben hauptsächlich reines Siliziumoxid an der Oberfläche ist, befindet sich bei den an

³⁸ Herstellung dünner Filme durch Auftropfen einer Lösung auf ein schnell um die eigene Achse rotierendes Substrat.

³⁹ 1 Debye=1 D= 3.336*10⁻³⁰ Cm.

Luft oxidierten Wafern ein nicht stöchiometrisches Gemisch aus Siliziumoxid/-hydroxid. Der geringe Kontaktwinkel für die verwendete Siliziumprobe spricht für einen, langsam an der Luft oxidierten Wafer (feuchte Oxidation). Für den Kontaktwinkel von H₂O auf der Glimmer-Oberfläche wurden Werte von < 10° ermittelt. Die Oberflächenenergien des H₂O-Tropfens und der Mica-Oberfläche sind annähernd identisch, der Tropfen spreitet über die Oberfläche.

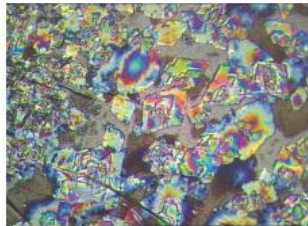
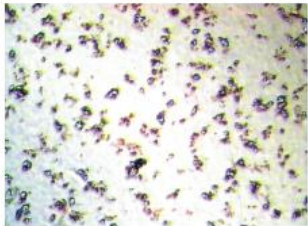
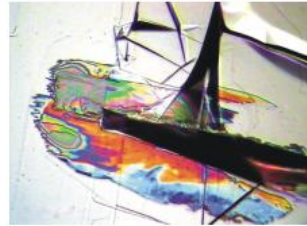
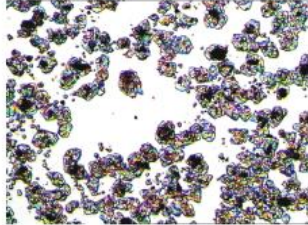
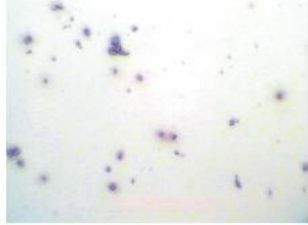
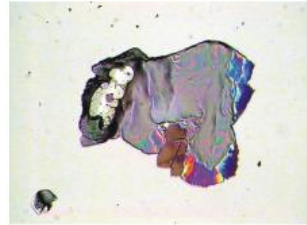
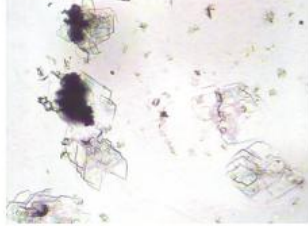

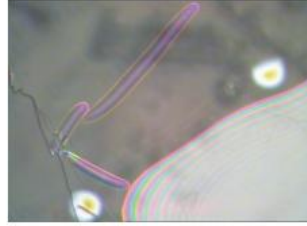
Octacosan-1-ol	CHCl ₃	EtOH	Phenylheptan
HOPG			
Siliziumoxid			
Mica			

Tabelle 3: Zusammenfassungen der lichtmikroskopischen Untersuchungen der Beschichtung von HOPG,

Siliziumoxid und Glimmer mit OC aus Chloroform, Ethanol und Phenylheptan-haltiger Lösung. Alle Bilder sind mit 200facher Vergrößerung aufgenommen.

Die Dampfdrücke der verwendeten Lösungsmittel nehmen in folgender Reihenfolge zu: Phenylheptan < Ethanol < Chloroform. Aufgrund des sehr hohen Dampfdrucks von Chloroform bei Raumtemperatur erfolgt die Eintrocknung sehr rasch und gerade für dieses Lösungsmittel ist die Ausbildung von „Coffee-drop“ Strukturen zu erwarten. Aber auch bei den anderen Lösungsmitteln werden aufgrund unterschiedlicher Grenzflächenenergien Entnetzungsphänomene auf Graphit zu erwarten sein. Einfache lichtmikroskopische Kontrollen zu Anfang der AFM-Messung sollen eine erste qualitative Beschreibung der Oberfläche liefern, anhand derer man entscheidet, ob AFM-Messungen möglich sind und sinnvoll erscheinen. Zunächst wurden die Dropcasting-Proben vorbereitet und dann im Hinblick auf Homogenität der Beschichtung und die Verteilung von möglicherweise entstandenen Kristalliten beurteilt. In den folgenden Abbildungen sind die Dropcasting-Experimente in einer zeitlicher Abfolge dargestellt. Die Proben wurden, nachdem sie auf einen Objektträger montiert und auf sie fokussiert wurde, mit 10 µl des OC-haltigen Lösungsmittels (0,1 mg – 1 mg/ml) benetzt. Im Anschluss konnte man in Echtzeit die Verdunstung des

Lösungsmittels von der Oberfläche und die dadurch entstehenden Festkörperstrukturen im Lichtmikroskop beobachten. In Tabelle 3 sind alle lichtmikroskopischen Messungen (200-fache Vergrößerung) der unterschiedlichen Lösungen dargestellt, die jeweils einer äquivalenten Zusammensetzung auf HOPG, Siliziumoxid und Mica entsprechen. Alleine schon bei Betrachtung der einzelnen Systeme fällt die Vielfalt der entstandenen Strukturen in Abhängigkeit des Lösungsmittels und der jeweiligen Oberfläche auf. Diese Strukturvariationen werden im Folgenden analysiert und es können erste Ergebnisse über das Benetzungsverhalten und die Eigenschaften der Systeme in Bezug auf ein probates Beschichtungsverfahren vermittelt werden.

Zum Verständnis der Verdunstung der Lösungsmittel im Beleuchtungskegel des Lichtmikroskops muss ergänzt werden, dass trotz Einsatz einer Kaltlichtquelle die Probenoberfläche erwärmt wird. Von dem Begriff Kaltlichtquelle sollte man sich nicht verwirren lassen, denn auch mit dieser Methode der Probenausleuchtung ist eine thermische Belastung der Probenoberfläche durch die Lichtquelle nicht auszuschließen. Einfache Temperaturmessungen der Graphitoberfläche mit einem k-Typ Thermoelement zeigten nach 5 Minuten einen deutlichen Temperaturanstieg von bis zu 6°C, abhängig vom verwendeten Objektiv und dem entsprechenden Fokus. Der Einfluss der Lichtquelle wird sich effektiv auf das Eintrocknungsverhalten der jeweiligen Lösungen auswirken und kann hier als Antrieb zur schnelleren Verdunstung des Lösungsmittels beschrieben werden. Dennoch kann das Verdunstungsverhalten der einzelnen Lösungsmittel deutlich unterschieden werden. Die folgenden Abbildungen sind charakteristisch für die jeweiligen Lösungsmittel/Substrat-Kombinationen und die Kristallisation der gelösten Komponente OC kann schon anhand dieser recht einfachen Messungen klar beobachtet werden. Vergleiche zu den STM- und Temperexperimenten können durchaus gezogen werden und ergänzen so das Verständnis zum Rekristallisationsverhalten von OC auf artifiziellen Oberflächen.

5.2.1 Octacosan-1-ol aus Chloroform auf HOPG

Für das System OC/Chloroform zeigt die Bildsequenz in Abb. 5.22 einen 3 s-Zeitraum der Dynamik des verdampfenden Lösungsmittels. Vom Aufbringen des Tropfen bis zur vollständigen Verdampfung des Lösungsmittels dauert es etwa 19 s.

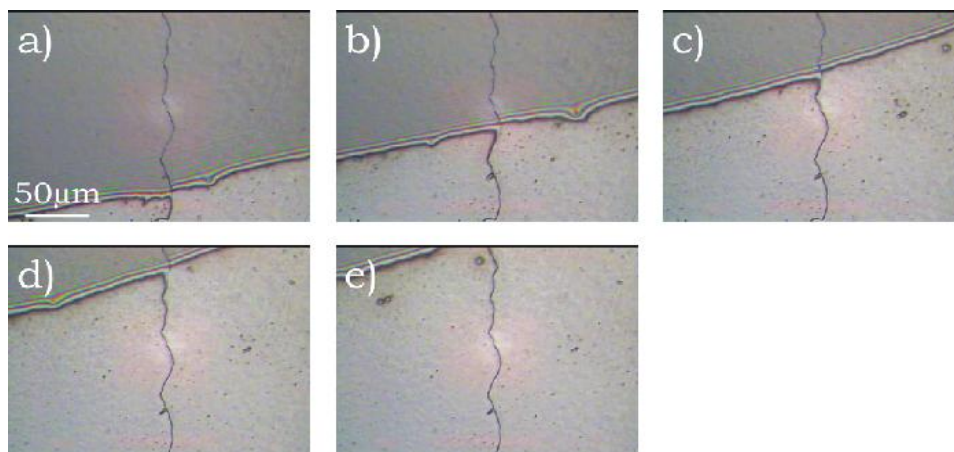


Abb. 5.22: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Beschichtung einer HOPG-Oberfläche mit einer Lösung aus 0,1 mg OC pro ml Chloroform bei 200-facher Vergrößerung. Die vertikal verlaufende Struktur in der Mitte der Teilbilder ist eine Multistufe der Graphitoberfläche.

In Teilbild a) erkennt man am rechten, unteren Bildrand den beginnenden Entnetzungsprozess. Die Flüssigkeitsfront wandert, wie in den weiteren Teilbildern b)-e) deutlich, über den gesamten Bereich der Probe bis in die linke obere Bild-Ecke. Innerhalb der flüssigkeitsbedeckten Bereiche kann keine Veränderung der Oberflächengestalt in Form von Ausfällungen oder Kristallwachstum festgestellt werden. Nur nach dem Abwandern der Flüssigkeitsfront sind kleine Strukturen als dunkle Punkte erkennbar. Der Tropfenrand fällt durch das Auftreten von „Newton Ringen“ auf, die an dieser Stelle einen Rückschluss auf die Schichtdicke zulassen. Kleine Strukturen auf dem Substrat halten den Tropfenrand scheinbar fest („pinning“). Es kommt zu Ausbuchtungen an der Tropfenfront, an denen aufgrund der längeren Kontaktzeit mehr Material aus Lösung adsorbieren kann.

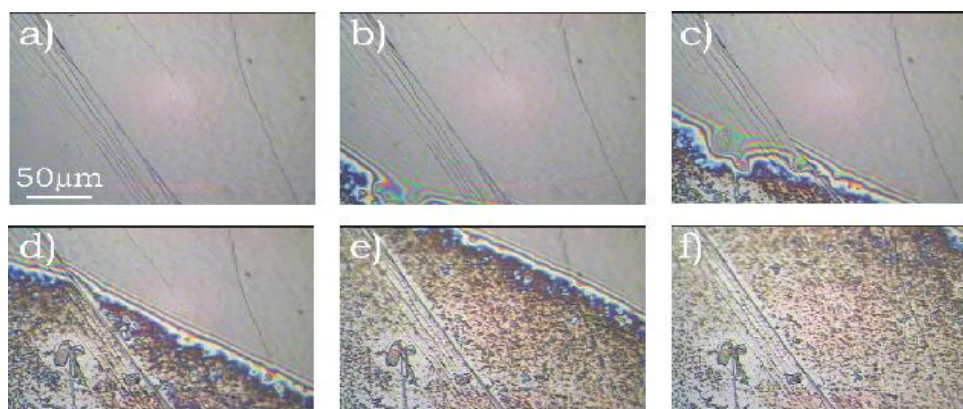


Abb. 5.23: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Beschichtung einer Graphitoberfläche mit einer Lösung aus 1 mg OC/ml Chloroform bei 200-facher Vergrößerung.

Für die Versuchsreihe in Abb. 5.23 wurde die zehnfache Menge OC verwendet, 1 mg/ml. Diese Bildreihe beschreibt eine Zeitspanne von 2 Sekunden. Die „Ausfällungen“ am Tropfen-

rand können durch den „Coffee-drop“-Effekt erklärt werden. Durch die Verdunstung des Lösungsmittels wird lokal das Löslichkeitsprodukt überschritten und es kann Material in diesen Zonen aus der Lösung kristallisieren. Die Keimbildung sowie Ausfällungen im Flüssigkeitsvolumen können nicht beobachtet werden.

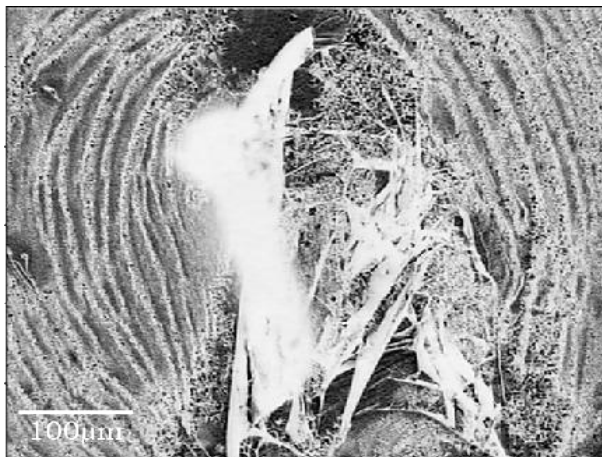


Abb. 5.24: Lichtmikroskopische Aufnahme einer OC bedeckten Graphitoberfläche bei 100-facher Vergrößerung.

Die lichtmikroskopische Übersichtsaufnahme in Abb. 5.24 zeigt einen Teilausschnitt der Probenoberfläche mit „Coffee drop“-Effekt. In der Mitte des Bildes befindet sich ein Defekt aus ein oder mehreren Graphitschichten, der während der Präparation der Graphitoberfläche entstanden ist. Dekoriert werden die Graphitschichten von dreidimensionalen Strukturen bestehend aus auskristallisiertem OC. Ein Ergebnis dieser Versuchsreihe bestätigt das schnelle Verdunsten von Chloroform und es treten Dewetting-Effekte auf. Dadurch entstehen Strukturmerkmale, die nicht durch Heteronukleation auf Graphit erklärbar sind, viel eher entstehen Kristalle, deren Wachstum durch Massenfluss und Ausfällung aufgrund der Überschreitung des Löslichkeitsproduktes bestimmt wird. Idealerweise sollte eine Probenpräparation mit einem Lösungsmittel durchgeführt werden, dessen Dampfdruck kleiner ist als von Chloroform. So fällt die Wahl auf ein weiteres im Laborbereich gängiges polares Lösungsmittel, das Ethanol.

5.2.2 Octacosan-1-ol aus Ethanol auf HOPG

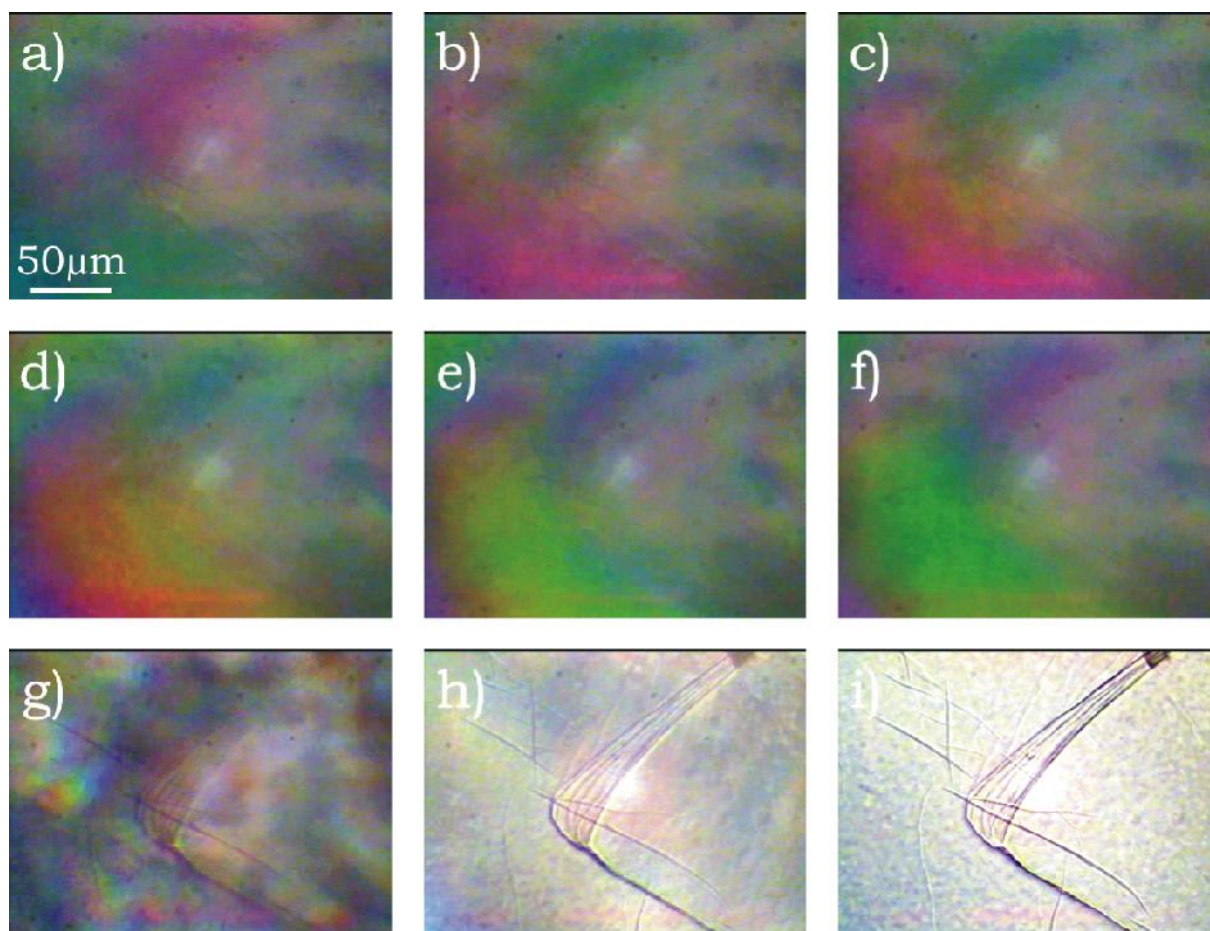


Abb. 5.25: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Beschichtung einer Graphitoberfläche mit einer Lösung aus 0,1 mg OC/ml Ethanol bei 200-facher Vergrößerung.

Ethanol kann natürlich aufgrund seiner terminalen Hydroxylgruppen stärker mit dem OC wechselwirken und dessen Kristallwachstum beeinflussen als Chloroform. Aus Studien an langkettigen Paraffinen ist bekannt, dass ein Lösungsmittel die aktiven Adsorptionsplätze blockieren kann und damit weiteres Wachstum unterdrückt. Stattdessen findet vermehrt Nukleation statt. Dieses Verhalten wird z.B. ausgenutzt, um die Kristallisation von Paraffinen in Dieselmotoren zu kontrollieren, indem man die Anzahl sehr kleiner Keime erhöht und damit das Wachstum einschränkt. Hierfür werden entsprechende Additive zugesetzt (siehe z.B. [HOF98]). Dies führt dazu, dass bei tiefen Temperaturen unterhalb des Gefrierpunkts von Wasser (am Trübungspunkt) die Paraffinkristalle nicht mehr die Kraftstofffilter und Zuleitungen von Kraftfahrzeugen verschließen. Beobachtet man den Verdunstungsprozess einer gering konzentrierten OC/Ethanol-Lösung unter dem Lichtmikroskop, so stellt man schon einen deutlichen Unterschied im Vergleich zum Chloroform fest. Abb. 5.25 zeigt eine Bildreihe für den Verdunstungsprozess von 0,1 mg OC/ml Ethanol entsprechend einem Intervall von 2 Minuten. Erster deutlicher Unterschied ist, dass es nicht zu einer Entnetzung der Probenoberfläche wie beim Chloroform kommt. Das Ethanol verdampft kontinuierlich von der Oberfläche, ohne dass der Film aufreißt, und man erkennt anhand der Newton'schen Farben Schichtdicken des Lösungsmittels unterhalb einer Höhe von $\lambda/4$, wobei λ der

Wellenlänge des sichtbaren Lichts entspricht. In Teilbild i) ist die freie HOPG- Oberfläche gezeigt. Man erkennt deutlich die Multilagenstufe auf dem Substrat, die in Form eines Bumerangs auch schon durch den dünnen Flüssigkeitsfilm hindurch in fast allen Teilbildern erkennbar ist. Auffällig ist auch, dass nach der Verdunstung des Lösungsmittels keine großen Strukturen auf der Oberfläche vorhanden sind, was als ein Anzeichen für eine großflächig homogene Beschichtung der HOPG-Oberfläche gelten kann. Alleine aus der Betrachtung des Verdunstungsverhaltens kann Ethanol im Vergleich zu Chloroform als geeigneteres Lösungsmittel zur Herstellung dünner OC-Schichten betrachtet werden. Ein langsamer Verdunstungsprozess ermöglicht eine Adsorption der Moleküle in einem „quasi“ Gleichgewichtszustand. Die große Masse der Moleküle folgt nicht einem Materialfluss wie beim Chloroform und bildet „Coffee drop“-Strukturen, sondern die notwendigen Bedingungen für Nukleation und Wachstum sind gegeben.

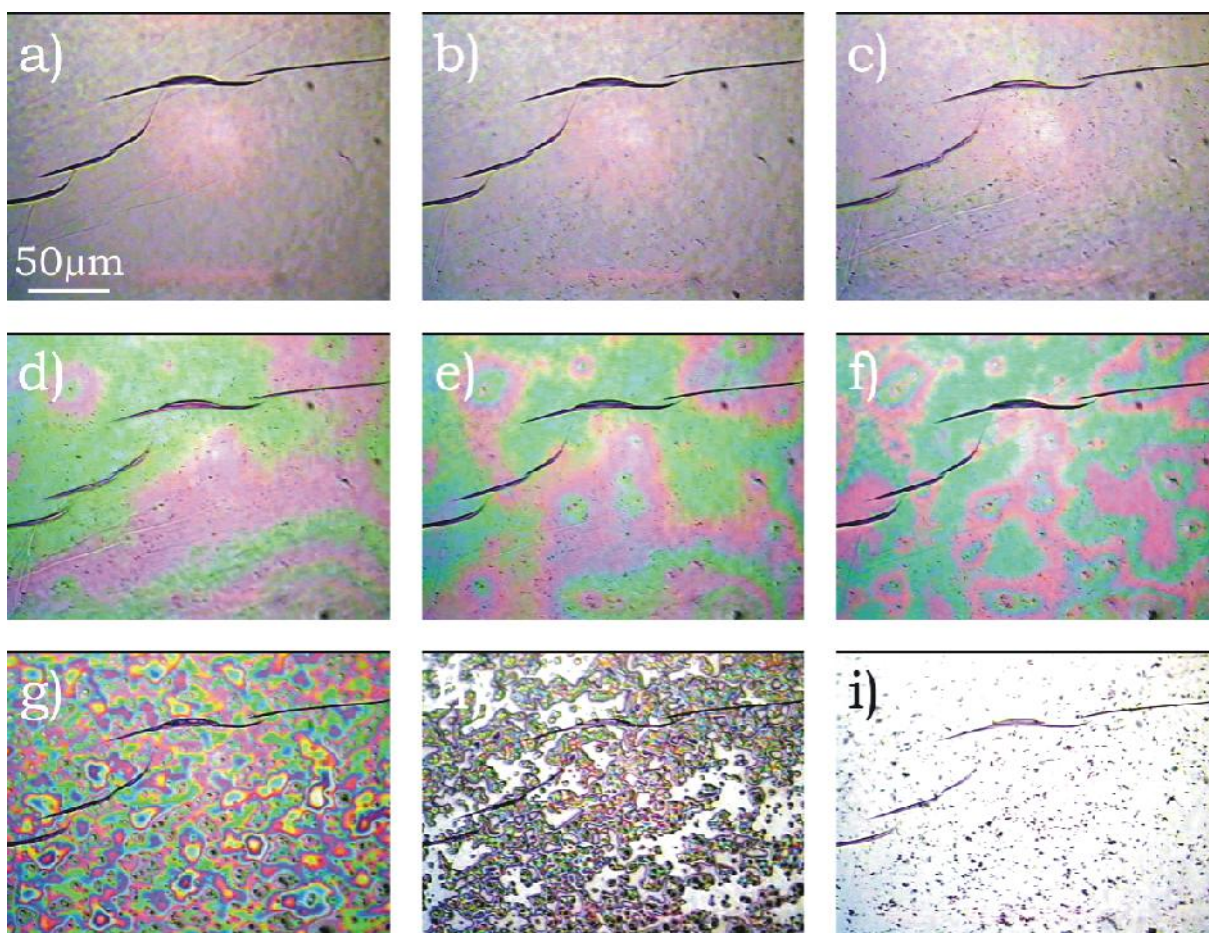


Abb. 5.26: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Beschichtung einer Graphitoberfläche mit einer Lösung aus 1 mg OC/ml Ethanol bei 200-facher Vergrößerung.

Um das Verständnis der Kristallisation von OC auf Graphit aus Ethanol zu erweitern, wurden zusätzliche Experimente mit Lösungen unterschiedlicher Konzentrationen an OC durchgeführt. Exemplarisch ist in Abb. 5.26 der Verdunstungsprozess von Ethanol mit etwa dem 10-fachen Gehalt an OC (1 mg/ml) im Vergleich zur vorherigen Messung gezeigt.

Erst jetzt erkennt man bei genauer Betrachtung der Teilbilder eine Kristallisation aus Lösung auf der Graphitoberfläche schon bei großen Schichtdicken des Lösungsmittels in

den Teilbildern a)-c). Bei geringen Schichtdicken, bei Anwesenheit der Newton'schen Farben, kann ein Weiterwachsen der Strukturen festgestellt werden. In den Teilbildern d)-f) zeigt sich, dass sehr kleine Strukturen nicht mehr wachsen, sondern der Wiederauflösung unterliegen. Dafür wachsen andere, größere Strukturen scheinbar weiter, bis es zu einer Entnetzung der Oberfläche kommt.

5.2.3 *Octacosan-1-ol aus Phenylheptan auf HOPG*

Analoge Beschichtungsversuche wurden mit Phenylheptan als Lösungsmittel durchgeführt. Phenylheptan wurde auch für die STM-Messungen (Kapitel 5.1.4) aufgrund seines geringen Dampfdrucks bei Raumtemperatur verwendet. Die STM-Messungen zeigten, dass die aus Phenylheptan adsorbierte Monolage OC keinerlei Einlagerungen des Lösungsmittels enthielt. Für ein dreidimensionales Wachstum auf der Basalfläche des Graphits aber kann eine Kokristallisation nicht ausgeschlossen werden. Die Aufnahmen in Abb. 5.27 zeigen eine typische Sequenz während der langsamen Verdampfung des Phenylheptans. Das Verdampfen eines 10 μl Tropfens dauert unter einer nicht zu vernachlässigenden thermischen Beanspruchung der Probenoberfläche durch die Kaltlichtquelle des Lichtmikroskops etwa 35 Minuten (54 Minuten ohne thermischen Einfluss der Lichtquelle bei RT). Die mit der Verdampfung einhergehende Entnetzung der Probenoberfläche ist in den Teilbildern d)-i) deutlich sichtbar. Wie in Abb. 5.22 erkennt man auch hier, dass die Lösung an Störungen auf der Oberfläche anhaftet. An diesen Stellen kann es wiederum zu vermehrter Materialabscheidung kommen, die Inhomogenitäten innerhalb der Beschichtung verursachen.

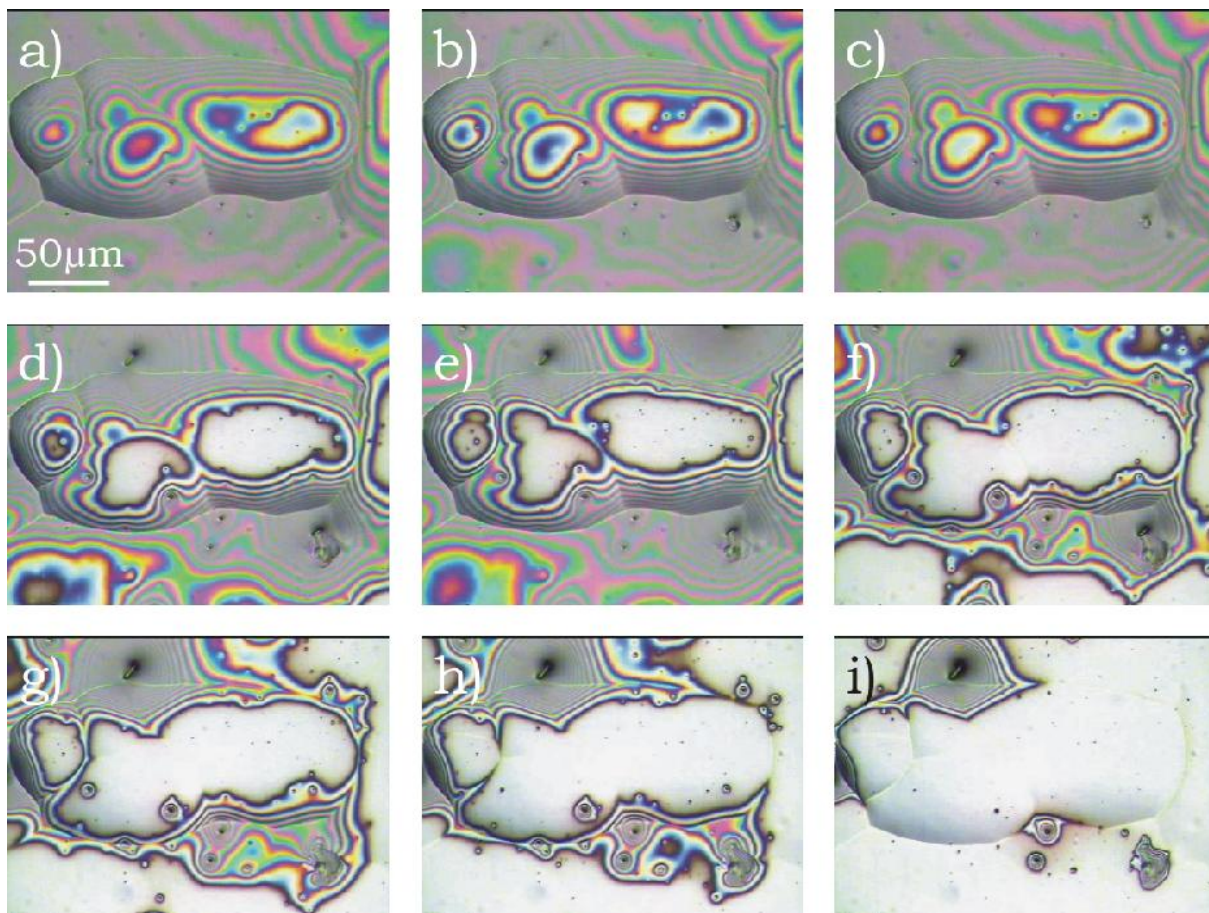


Abb. 5.27: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Beschichtung einer Graphitoberfläche mit einer Lösung aus 0,1 mg OC/ml Phenylheptan bei 200-facher Vergrößerung.

Ein entscheidender Hinweis auf die Zusammensetzung der Kristalle ist in Bilderserie 5.28 gezeigt. Kristalle, die aus Phenylheptan auf Graphit aufwachsen und einen scheinbar epitaktischen Bezug zum Substrat haben, schmelzen nach einer Beobachtungsdauer von

etwa 10 Minuten. Dieses Verhalten ist für das Kristallwachstum von OC aus Chloroform und Ethanol nicht beobachtet worden. Eine Erklärung kann eine Kokristallisation von Phenylheptan und OC sein, wodurch es zu einer Schmelzpunktniedrigung kommt. Die STM-Messungen zeigen eine scheinbar defektfreie Monolage auf HOPG, aber unter geringer thermischer Belastung beginnen die 3D-Volumenstrukturen zu schmelzen. Weitere Erkenntnisse zu diesem System können nur durch profilometrische Messungen mittels AFM geklärt werden. Diese Messungen folgen in den nachfolgenden Unterkapiteln von Kapitel 5).

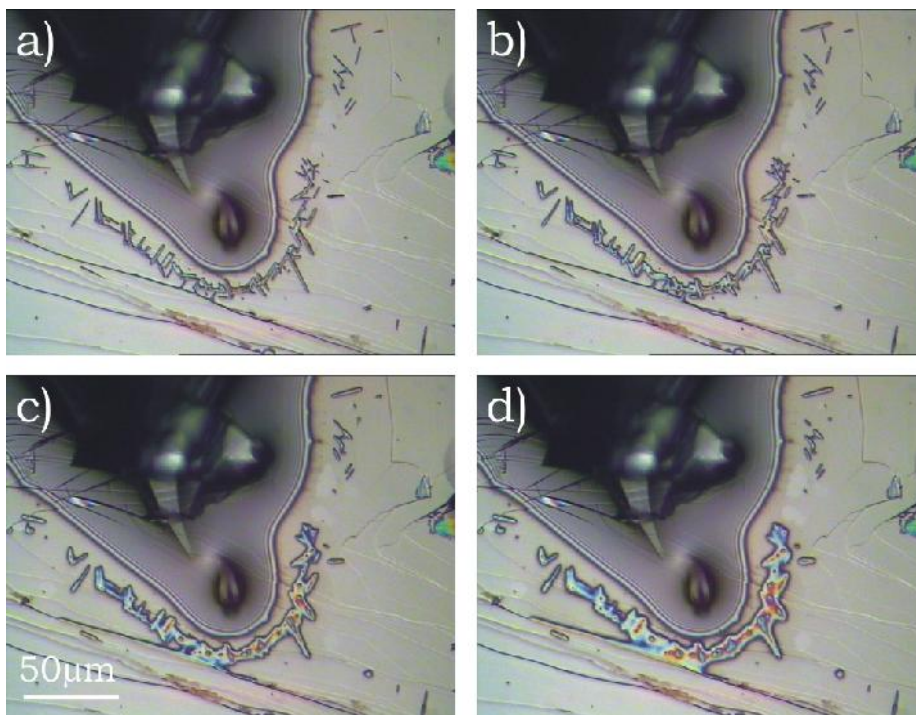


Abb. 5.28: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Beschichtung einer Graphitoberfläche mit einer Lösung aus 1 mg OC pro ml Phenylheptan bei 200-facher Vergrößerung. Schmelzen von Kristallen unter thermischer Belastung durch die Lichtquelle des Mikroskops.

Der Schmelzpunkt der Kristalle kann für dieses Experiment mit $309\text{ K} \pm 2\text{ K}$ angegeben werden. Der Schmelzpunkt von reinem OC liegt bei 356 K. Scheinbar kommt es zu einer Einlagerung der Lösungsmittelmoleküle in das orthorhombische Kristallgitter des OCs. Dieser Effekt ist mit der Einlagerung von Kristallwasser in verschiedenen Feststoffen zu vergleichen.

Fazit ist, dass die Herstellung dünner Schichten mit Phenylheptan als Lösungsmittel nicht die erwarteten Ergebnisse liefert bzw. eine Oberflächenbeschichtung mit anderen physikalischen Eigenschaften als die angenommenen entsteht.

5.2.4 *Octacosan-1-ol aus Chloroform auf Siliziumoxid*

Nach dem Aufbringen von OC aus Chloroform durch Drop Casting zeigen sich auf der Siliziumoxid-Oberfläche als dominanter Strukturtyp Rhomben (Abb. 5.29). Anstelle hoher, dreidimensionaler Strukturen, wie im Fall der Beschichtung von HOPG, werden hier Schichtstrukturen beobachtet, die einen Großteil der Fläche bedecken. Unter dem Lichtmikroskop sind die Flächen durch Mehrfachreflexionen an Grenzflächen farbig moduliert. Die Stufenkanten sind glatt und folgen einer Vorzugsorientierung, die nicht substratdominiert sein kann, da von der amorphen Siliziumoxid-Oberfläche kein gerichteter Templateffekt zu erwarten ist.

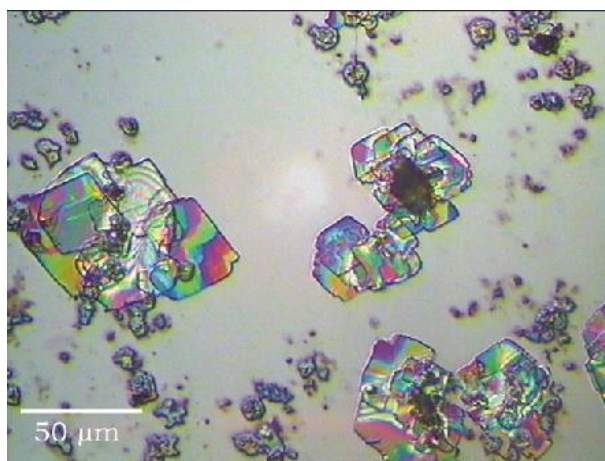


Abb. 5.29: *Octacosan-1-ol aus Chloroform auf Siliziumoxid. 10 mg/ml. 200-fach vergrößert.*

Die Rhomben zeigen untypische spitze Winkel. Messungen ergeben Werte von $84^\circ \pm 2^\circ$. Diese Strukturen sind offensichtlich an Kontaminationen auf der Oberfläche nukleiert. Im Zentrum der Aggregation in der Bildmitte erkennt man deutlich einen dunkel abgebildeten Rhombus. Dieser ist von anderen Strukturen überdeckt oder sitzt auf anderen Strukturen. Eine Messung des spitzen Winkels ergibt einen Wert von $68^\circ \pm 2^\circ$. Dies entspricht wiederum den Gitterparametern der klassischen Paraffinstruktur. Die Annahme von Lösungsmittelmolekülen an den Grenzflächen der OC-Lagen und der Substratoberfläche erklärt die diskontinuierliche Färbung einzelner Plateaus. Hier bestimmt nicht die kontinuierliche Dicke der Lagen die Beugungsfarben, sondern das mehr oder weniger vorhandene Lösungsmittel. Neben den großflächigen Inseln erkennt man kleine, stochastisch verteilte Cluster. Sie zeigen nur in Ansätzen den schichtartigen Aufbau der großen Strukturen und die ansonsten vorhandenen farbigen Modulationen sind kaum sichtbar.

Der Beschichtungsprozess und damit das Kristallwachstum aus einer chloroformhaltigen Lösung erfolgt aufgrund des hohen Dampfdrucks des Lösungsmittels sehr schnell. Die entstandenen Strukturen beschreiben daher keinen Gleichgewichtszustand. Entsprechend kommt es zur Umkristallisation der Strukturen durch Oberflächendiffusion der Moleküle. Dieses Phänomen wurde schon bei den Vorversuchen mit der natürlichen Wachsmischung beobachtet, und wie dort (Kapitel 4)) stellt sich die Frage nach der Höhe der Diffusionsbarriere für organische, langkettige Moleküle auf den verwendeten Substraten und auf Festkörperstrukturen der Wachse.

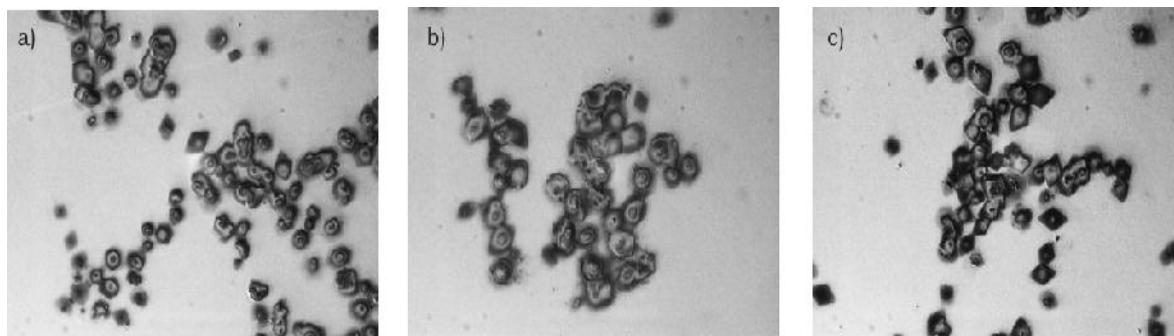


Abb. 5.30: OC auf Siliziumoxid aus Chloroform bei 600-facher Vergrößerung. a) $t = 0$, b) $t = 24$ h, c) $t = 120$ h.

In Abb. 5.30 sind repräsentative Bereiche der Siliziumoxidoberfläche nach der Beschichtung mit OC aus chloroformhaltiger Lösung in 600-facher Vergrößerung gezeigt. In Teilbild a) sieht man die Oberfläche direkt nach der Beschichtung, b) zeigt dieselbe Probe, nur 24 Stunden später, c) ist nach einem Zeitraum von 5 Tagen aufgenommen worden. Direkt nach der Beschichtung erkennt man, dass annähernd hexagonale Inseln und wenige Rhomben die Oberfläche dekorieren, das entspricht in etwa einem Verhältnis von 7:1. Nach 24-stündiger Dunkellagerung der Probe ist der Anteil der Rauten größer geworden. Das Verhältnis von Hexagonen zu Rauten beträgt nun in etwa 5:1. Nach 5 Tagen erkennt man kaum noch hexagonale Strukturelemente auf der Siliziumoxid-Oberfläche. Das Verhältnis von Hexagonen zu Rauten hat sich umgekehrt und beträgt nun 1:7. Die hexagonalen Strukturelemente stellen demnach eine metastabile Zwischenform im Kristallisationsprozess von OC auf der polaren Siliziumoxid-Oberfläche dar. Rauten sind, wie in Kapitel 3) gezeigt, die typische Kristallform für n-Alkane und n-Alkohole nach der Rekristallisation aus verschiedensten Lösungsmitteln. Sie stellen die Gleichgewichtsform der Kristallstrukturen dieser Gruppe von organischen Molekülen dar. Die in Abb. 5.30 gezeigten hexagonalen Strukturen sind in diesem Fall die kinetisch stabile Zwischenform der thermodynamisch stabilen Rauten. Die stabilen [110]-Kristallfacetten werden im Laufe der Zeit durch die Adsorption diffundierender Moleküle vergrößert, die metastabilen [010]-Facetten zerfallen.

5.2.5 *Octacosan-1-ol aus Ethanol auf Siliziumoxid*

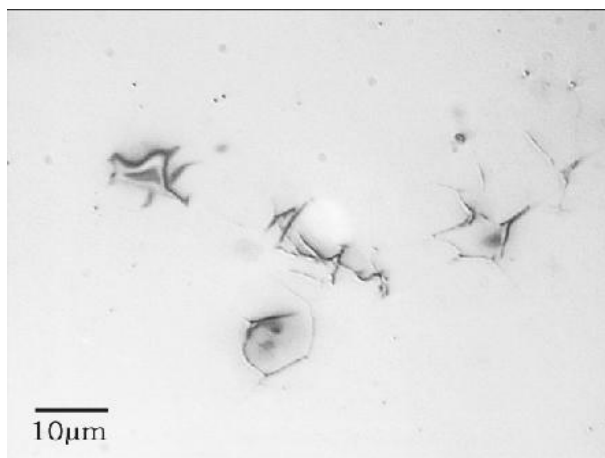


Abb. 5.31: OC aus Ethanol auf einer Siliziumoxid-Oberfläche. 600-fach vergrößert.

Nach Abscheidung von OC aus Ethanol wirkt der Großteil der Oberfläche in Abb. 5.31, bis auf wenige Störungen, sehr homogen. Durch die begrenzten Abbildungseigenschaften des Lichtmikroskops ist eine genaue Auflösung der hochreflektiven Oberfläche nicht einfach, bisweilen unmöglich. Aber der Tatsache entsprechend, dass die gesamte Masse auf der Oberfläche vorhanden sein muss, ist die Ausbildung von Schichten anzunehmen. Das defektfreie Wachstum dieser Schichten muss mit der Art des Lösungsmittels zusammenhängen. Aufgrund des geringeren Dampfdrucks von Ethanol im Vergleich zum Chloroform kann hier von nahezu Gleichgewichtsbedingungen während des Wachstums der Schichten ausgegangen werden. Nach vollständiger Verdampfung des Lösungsmittels sind die Schichten schon perfekt ausgebildet, eine zeitabhängige Veränderung der Oberfläche kann nicht beobachtet werden.

5.2.6 Octacosan-1-ol aus Phenylheptan auf Siliziumoxid

Für die Verwendung von Phenylheptan als Lösungsmittel wird die längste Evaporationsdauer im Vergleich der verwendeten Lösungsmittel gemessen. Auch nach 22 h und 40' sind noch Lösungsmittelrückstände auf der Probenoberfläche zu erkennen. Abb. 5.32 zeigt eine amorphe Materialansammlung im Zentrum des Bildes, umrandet von Lösungsmittelrückständen, die sehr eindrucksvoll die Entstehung von „Newton'schen Ringen“ und Farben demonstrieren. Die Ausbuchtungen an den Rändern der kreisrunden Struktur resultieren aus der Bildung kleiner Cluster, an denen der rückschreitende Lösungsmitteltropfen anhaftet („pinning“).

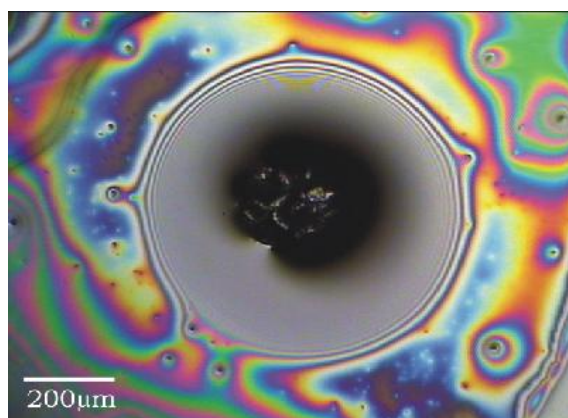


Abb. 5.32: OC aus Phenylheptan auf Siliziumoxid nach 22 h Reifung. 40-fach vergrößert.

Nach der doppelten Zeitspanne, etwa 45 Std., ist das Phenylheptan mikroskopisch vollständig verdampft. Die entstandenen Strukturen sind exemplarisch in Abb. 5.33 gezeigt. Die Basis dieser Strukturen scheint erneut die Kristallform der Raute zu sein, jedoch mit deutlich dekorierten [110]-Facetten. Diese nadelförmig ausgefrachten Kanten waren in den Beschichtungsexperimenten zuvor nicht aufgefallen. Im Vergleich zur Abscheidung von OC aus Phenylheptan auf HOPG sind diese Strukturen auch temperaturstabil. Der Einfluss der Wärmeenergie der Lichtquelle des Mikroskops ist nicht groß genug, um Schmelzvorgänge oder Umkristallisationen auszulösen. Über die molekulare Struktur und Kristallstruktur dieser Verbindung ist nichts bekannt.

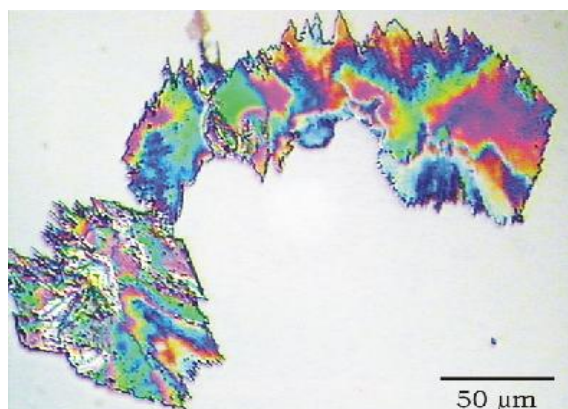


Abb. 5.33: OC aus Phenylheptan auf Siliziumoxid nach 45 h Reifung. 200-fache Vergrößerung.

5.2.7 *Octacosan-1-ol aus Chloroform auf Glimmer*

Lichtmikroskopische Aufnahmen von Mica (Muskovit-Glimmer)-Oberflächen können im Gegensatz zu den Messungen zuvor aufgrund der Transparenz des Substrats im Durchlichtmodus mit vorgeschaltetem Kondensor und Sammellinse (2x) aufgenommen werden. Die Strukturen sind daher nicht wie bislang sehr detailreich, vielmehr erkennt man nur die Konturen der Strukturen als dunkle Abgrenzungen gegenüber der Substratoberfläche oder den Plättchen selber.

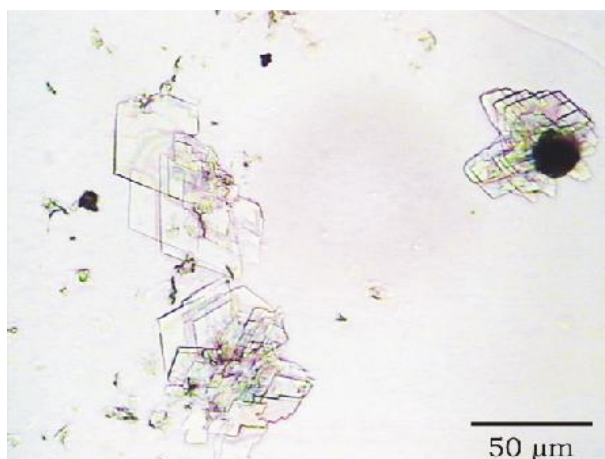


Abb. 5.34: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Beschichtung einer Mica-Oberfläche aus einer 10mg OC/ml Chloroform-Lösung bei 200-facher Vergrößerung.

Die Probenoberfläche in Abb. 5.34 ist durch verschiedene Details gekennzeichnet. Dominant sind die agglomerierten Rauten, die sich schichtweise zu Stapeln aufgebaut haben. Deutlich erkennt man die überlagerten Terrassen und die sich kreuzenden Stufenkanten. Die Kanten der einzelnen Schichten liegen parallel zueinander angeordnet und zeigen vereinzelt eine hexagonale Form (im Bild links unten). Im rechten Teil des Bildes sieht man eine Inhomogenität in der Beschichtung in Form eines dunkel abgebildeten hexagonalen Clusters. Mit Hilfe der lichtmikroskopischen Beobachtungen des Verdunstungsvorgangs des Lösungsmittels wissen wir, dass an diesen Stellen bevorzugt Anhaftungen beobachtet werden („pinning“) und es dadurch zu diesen großen Massenansammlungen kommen kann. Die restlichen Bereiche der Probenoberfläche erscheinen sehr homogen und glatt. Ob Filmwachstum auf der Mica-Oberfläche stattgefunden hat, kann auf Basis der gewonnenen Informationen nicht ausgeschlossen werden. Einzelne Artefakte können aufgrund von Verunreinigungen der Probenoberfläche oder durch Defekte der Glimmeroberfläche (während der Präparation) entstanden sein und sollten auch als solche behandelt werden.

5.2.8 *Octacosan-1-ol aus Ethanol auf Glimmer*

Für die Beschichtung einer kristallinen Mica-Oberfläche mit OC aus Ethanol zeigen sich sehr ähnliche Strukturen im Vergleich zur amorphen Siliziumoxid-Oberfläche. Rautenförmige Strukturen dominieren den Bildausschnitt (Abb. 5.35). Die Kanten der Rhomben stehen in, für Paraffin-Kristalle typischen 68° - und 112° -Winkeln zueinander. Auch nicht vollständig ausgewachsene Rhomben können in diesem Bild erkannt werden. Scheinbar wurde eine der Facetten der schnellen Wachstumsrichtung blockiert. Dies könnte ein erster Hinweis auf einen Lösungsmiteleinfluss auf den Wachstumsmodus sein, eine sterische Blockade von Adsorptionsplätzen durch das polare Ethanol.

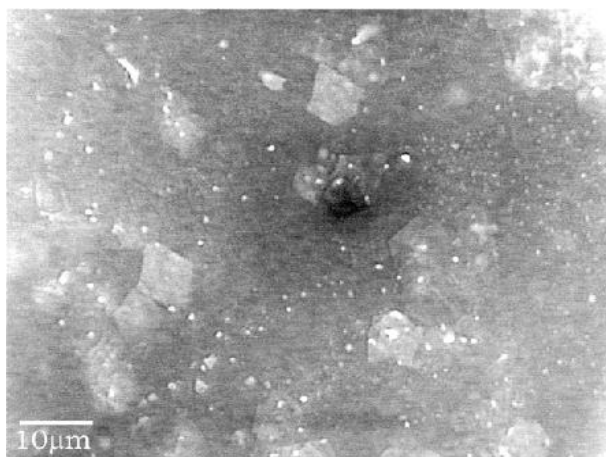


Abb. 5.35: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Beschichtung einer Mica-Oberfläche aus einer 10mg OC/ml Ethanol-Lösung bei 600-facher Vergrößerung.

5.2.9 *Octacosan-1-ol aus Phenylheptan auf Glimmer*

Erfolgt die Präparation der Mica-Oberfläche mit OC aus Phenylheptan, so kommt es zu einer vollständigen Benetzung der Probenoberfläche. Die rückschreitende Tropfenfront zeigt sich in Abb. 5.36 als Newton'scher Ring. Innerhalb des Tropfen erkennt man kleine Cluster Strukturen, die auf der Oberfläche agglomeriert sind. Das Wachstum der Strukturen findet in Lösung auf der Substratoberfläche statt und nicht, wie beim Chloroform beobachtet, durch Ausfällen aus der Lösung (Abb. 5.36).

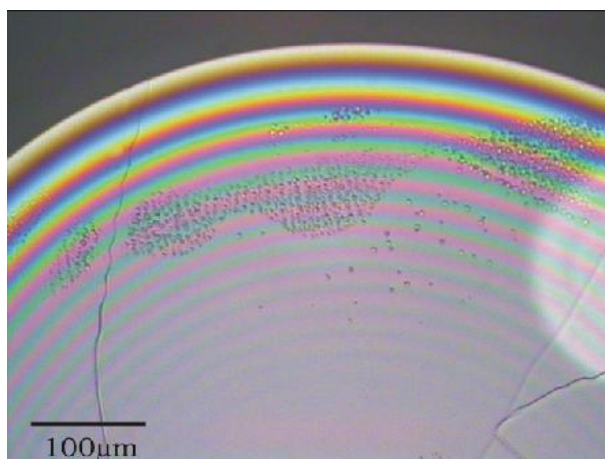


Abb. 5.36: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Beschichtung einer Mica-Oberfläche mit einer Lösung aus 10mg OC/ml Phenylheptan bei 100 facher Vergrößerung.

Wiederum verbleibt das Lösungsmittel bis zu 45 h auf der Mica-Oberfläche, bis es vollständig verdunstet ist. Wie schon zuvor ist die Oberfläche mit Rhomben dekoriert und im Lichtmikroskop erscheinen erneut „Newton'sche“ Farbringe. Das Lösungsmittel ist, wie schon zuvor erwähnt (Abschnitt 5.2.3), zwischen die Mica-Lagen diffundiert und ist im gesamten Kristall verteilt. Da diese Aussage zwar interessant aber nicht relevant ist, wird an dieser Stelle auf eine entsprechende Abbildung und Interpretation verzichtet.

5.2.10 Zusammenfassung der lichtmikroskopischen Daten

Durch entsprechende lichtmikroskopische Experimente konnte beobachtet werden, wie die einzelnen Lösungsmittel einen Einfluss auf die Rekristallisation von OC auf den unterschiedlichen Substraten ausüben.

Chloroform: Für die Experimente, bei denen Chloroform verwendet wurde, konnte festgestellt werden, dass eine homogene Beschichtung der Substratoberflächen mittels „Drop Casting“ nicht möglich ist. Aufgrund der lokalen Überschreitung des Löslichkeitsprodukts kommt es im Volumen der Tropfenränder zur Keimbildung. Die Keime wachsen schnell und an den Rändern des rückschreitenden Tropfens kommt es zu Ausfällungen der organischen Komponente inkl. Bildung von sog. „Coffee drop“-Strukturen. Dennoch zeigen sich stäbchenförmige Strukturen, die im Falle des HOPG einen scheinbar epitaktischen Bezug zum Substrat haben. Dies ist möglich, wenn es zur Adsorption auf dem Substrat kommt und nicht, wie beobachtet, zur Ausfällung. Diese Kontroverse gilt es im weiteren Verlauf der Experimente zu klären.

Ethanol: Für Ethanol als Lösungsmittel spricht der, im Vergleich zum Chloroform, niedrigere Dampfdruck. Das Lösungsmittel verbleibt länger auf der Substratoberfläche und es kann in situ-Kristallisation auf der Oberfläche beobachtet werden. Die Annahme eines Nukleations- und Wachstums-Mechanismus konnte mit dem gezeigten Bildmaterial verifiziert werden. Zusätzlich konnte eine Entnetzung der Substratoberfläche, im Vergleich zum Chloroform, nicht beobachtet werden.

Phenylheptan: Als Lösungsmittel mit dem niedrigsten Dampfdruck der drei untersuchten Lösungsmittel, sollte für die Beschichtung mit OC eine in situ-Adsorption auf den Substraten mit Nukleations- und Wachstums-Mechanismus zu erwarten sein. Die Rekristallisation auf Graphit zeigt auch eine großflächige Beschichtung der Oberfläche mit stäbchenförmigen Kristallen. Wiederum ist Epitaxie nicht auszuschließen. Dennoch müssen Einschränkungen in Bezug auf die Verwendbarkeit dieses Lösungsmittels gemacht werden. Offensichtlich kommt es zur Einlagerung des Lösungsmittels in die Kristallstruktur des OC, ohne jedoch deren Kristall-Habitus auf mikroskopischer Skala zu verändern. Einziger Anhaltspunkt ist das Aufschmelzen der Kristalle bei thermischer Belastung durch die Lichtquelle des Mikroskops.

Die Substrate:

Die verwendeten Substrate (Mica und HOPG) wurden nicht nur ausgewählt, weil sie durch ihre vollkommene Spaltbarkeit eine reproduzierbare Oberfläche liefern und bereits in vielen veröffentlichten Studien verwendet wurden, sie passen auch komplementär zum amphiphilen Charakter des untersuchten Alkohols. Die Kohlenwasserstoffkette wechselwirkt gut mit der hydrophoben Graphitoberfläche unter Bildung von Stäbchen, während die Kopfgruppe stärker mit der negativ geladenen Glimmer-, oder mit der polaren Siliziumoxid-Oberfläche wechselwirkt, wobei Rhomben entstehen. Für die Interpretation der im Folgenden gezeigten AFM-Aufnahmen ist zu berücksichtigen, dass auch das Cantilevermaterial (Si/SiO_x, SiN) durch seine negative Oberflächenladung ebenfalls eine starke Wechselwirkung mit der Kopfgruppe bewirkt.

Graphit (HOPG): Als Resultat der einzelnen Experimente zeigt sich aus allen Lösungsmitteln eine mit Stäbchen dekorierte Substratoberfläche. Die Stäbchen sind in Vorzugsrichtungen orientiert, die der zweidimensionalen Punktgruppensymmetrie $3m$ der HOPG-Oberfläche entsprechen. Eine solche Stäbchenform ist für Alkane und Alkohole als Volumenstruktur nicht bekannt. Im Rückblick auf den Abschnitt 5.1.4 (STM-Messungen) kann epitaktisches Wachstum erwartet werden.

Siliziumoxid: Aufgrund des amorphen und polaren Charakters der Siliziumoxid-Oberfläche kommt es nicht zur Ausbildung stäbchenförmiger Strukturen. Für Octacosan-1-ol auf Siliziumoxid gibt es zwei denkbare Strukturvorschläge. Zum einen beobachtet man rhombische Plättchen, die vermehrt an Defekten und Inhomogenitäten der Oberfläche vorkommen. Diese Rhomben sind in der Literatur beschriebene Kristallstrukturen von Paraffin, die für langkettige n-Alkane und n-Alkohole charakteristisch sind. Zum anderen ist ein großflächiges Lagenwachstum nicht auszuschließen. Die Vermutung liegt nahe und eine einfache Rechnung zeigt, dass die anteilige Masse der Rhomben nicht der aufgetragenen Gesamtmasse entspricht, weitere Moleküle müssen noch auf der Oberfläche vorhanden sein. Dabei ist Schichtbildung zu erwarten.

Mica: Glimmer besitzt eine hochgeordnete kristalline Oberfläche, ähnlich der dem HOPG. Nur die Oberflächenenergie ist deutlich höher. Die Polarität der Oberfläche scheint hier einen dominanten Einfluss auf das Adsorptionsverhalten der Moleküle zu haben. Die Periodizität der Sauerstofftetraeder der Glimmer-Oberfläche beträgt ca. 0,5 nm. Im Vergleich zum HOPG entspricht dies in etwa der doppelten Periodizität. Eine epitaktische Nukleation sollte theoretisch möglich sein und kann für die Rhomben nicht ausgeschlossen werden. Strukturen in Analogie zu denen auf der Graphit-Oberfläche werden nicht festgestellt. Vielmehr können die entstandenen Strukturen mit denen auf der Siliziumoxid-Oberfläche korreliert werden. Neben Rhomben, als bekannte Alkan-Volumenstruktur, ist vorangehendes Lagenwachstum anzunehmen.

Die Vergleichbarkeit der Strukturen auf den beiden polaren Oberflächen legt die Vermutung nahe, dass hier nicht die Periodizität der kristallinen Substratoberfläche ausschlaggebend für das beobachtete Wachstum ist, sondern die Oberflächenenergie. Aussagen über den Einfluss der Grenzflächenenergie zwischen Substrat und Lösungsmittel und OC können zu diesem Zeitpunkt nicht gemacht werden. Die Aussagen zum Lösungsmittelverhalten auf den verwendeten Oberflächen und dem Substrateinfluss auf die Adsorption von OC erschöpfen die Möglichkeiten des Lichtmikroskops. REM- und AFM-Untersuchungen sollen zusätzliche Details zum Wachstumsverhalten von OC-Molekülen auf den beschriebenen Substraten liefern.

5.3 *REM-Untersuchungen der beschichteten HOPG-Oberflächen*

Für die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen werden die Proben zunächst mit einer etwa 2 nm - 20 nm dicken Goldschicht bedampft, bevor sie in das HV (10^{-6} mbar) des REM eingeschleust werden. Der Rand der Proben wird mit Silberleitkleber leitend mit dem Probenhalter verbunden, um die durch den Elektronenstrahl induzierte Oberflächenladung vom Goldfilm über den Silberleitkleber auf den Probenhalter und damit auf einen Masse-Kontakt abfließen zu lassen.

Die hier gezeigten Experimente beschränken sich auf die Lösungsmittel Chloroform und Ethanol. Phenylheptan, so haben die Experimente im Vorfeld gezeigt, entgast von der Probenoberfläche im HV und das in den Kristallen eingeschlossene Phenylheptan zerstört dabei die Kristalle und damit die Oberflächenbeschichtung. Somit konnten keine repräsentativen Aufnahmen der jeweiligen beschichteten Substratoberflächen angefertigt werden. Für alle in den REM-Experimenten verwendeten Lösungen wurde 1 mg OC/ml Lösungsmittel angesetzt.

Im allgemeinen kann man für die Verwendung des „Drop Coatings“ sagen, dass die nach der Verdunstung des Lösungsmittels entstandenen Strukturen aus allen Lösungsmitteln und auf allen Oberflächen hochgradig heterogen sind. Daher wurde durch Verwendung alternativer Beschichtungsverfahren versucht, eine Methode zu finden, die eine homogene Beschichtung der Oberflächen ermöglichen sollte. Dazu sind in der Literatur vielfältige Verfahren beschrieben, die im Rahmen der Selbstorganisation von Adsorbaten auf Oberflächen zu vernünftigen Resultaten führen. Der große Unterschied zu diesen Versuchsreihen ist jedoch, dass die meisten Systeme/Moleküle, die einem „Selfassembly“ unterliegen, zumeist kovalente Bindungen zu den Substraten ausbilden. Die bislang vermessenen Proben sind allenfalls zu schwachen van-der-Waals-Kräften oder zu Wasserstoffbrückenbindungen fähig. Für die Coating-Verfahren wurden daher neben „Drop Coating“ noch „Dip Coating“ oder „Spin Coating“ durchgeführt. Es hat sich schnell gezeigt, dass die jeweiligen Verfahren zur Herstellung sehr dünner Filme geeignet sind, aber für die REM-Untersuchungen einfach zu wenig Masse auf den Oberflächen verbleibt. Um makroskopische Strukturen erzeugen zu können, wurde weiterhin das „Drop Coating“-Verfahren angewendet, da die hier in Tropfenform zugegebenen Massen restlos auf der Oberfläche verbleiben und in einem „Selfassembly“-Prozess die erwarteten Strukturen ausbilden. Die Versuche, homogene Beschichtungen von wachsartigen Komponenten auf unterschiedlichen artifiziellen Substraten herzustellen, beschränkt sich im weiteren Verlauf der Arbeit auf die PVD-Methode, die in den folgenden Kapiteln noch genauer besprochen wird.

5.3.1 Octacosan-1-ol aus Chloroform auf HOPG

Abb. 5.37 zeigt eine durch „Drop Casting“ mit OC beschichtete HOPG-Oberfläche. In Analogie zu den Ergebnissen der lichtmikroskopischen Messungen zeigen sich auf der Oberfläche stäbchenartige, dreidimensionale Strukturen.

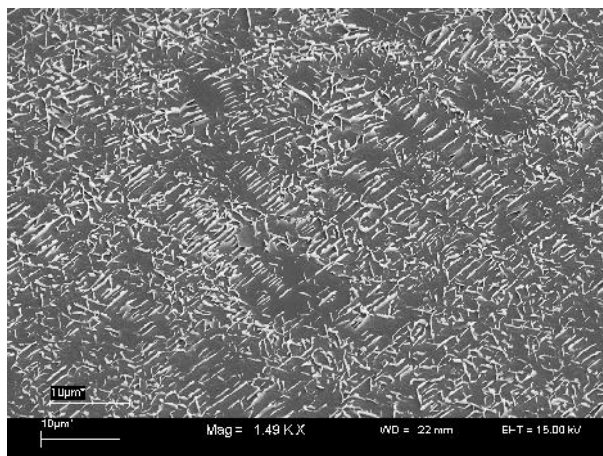


Abb. 5.37: REM-Aufnahme der Beschichtung einer HOPG-Oberfläche aus einer Lösung mit 1 mg OC/ml CHCl_3 bei 1490-facher Vergrößerung.

Über einen Bereich von mehreren hundert μm^2 zeigen sich dreidimensionale Strukturen in einer recht homogenen Verteilung. Wiederum können Vorzugsorientierungen festgestellt werden, die der Symmetrie der Graphitoberfläche folgen. Auffällig sind auch Reihen parallel angeordneter Strukturen. Die Ausrichtung der Reihen zueinander ist ebenfalls parallel. Die Strukturen in den Reihen sind zwischen 0,8 μm und 1,8 μm lang, die zwischen den Reihen erscheinen kleiner. Ihre Länge variiert zwischen 0,3 μm bis 1,2 μm . Die Definition dieser Strukturen als Schuppen oder „Platelets“ hat einen biologischen Begriffshintergrund. Die frühen Studien von epikutikularen Wachsschichten zielten auf eine Schichtbildung der Wachse und ihrer Komponenten auf den Blattoberflächen. Die zu beobachtenden vertikalen Strukturen auf diesen Oberflächen wurden demnach als eine Art Ablösung der Schichten von der Unterlage betrachtet. Die an einer Stelle auf der Unterlage anhaftenden Schichten wurden als Schuppen bezeichnet. Die Nomenklatur wird für diese Arbeit weiter verwendet.

Auch in Abb. 5.38 erkennt man neben den Schuppen scheinbar lose aufliegende Schichten, die sich an den Rändern nach oben wölben. Dieses Phänomen ist einfach zu erklären und steht im genauen Gegensatz zu den Definitionen der biologischen Gesellschaft. In einfachen Beschichtungsexperimenten kann man das Wachstum der Platelets auf hydrophilen, amorphen Substraten in situ beobachten. Hierbei fällt auf, dass verschieden große Kristalle vertikal zur Oberfläche orientiert sind. Während der Verdampfung des Lösungsmittels kommt es zum Abknicken der Kristalle, sie fallen regelrecht um, wenn die Solvens-Luft-Grenzfläche einen Meniskus an diesen Strukturen ausbildet [PLO03]. Nach der Reorientierung in eine zur Oberfläche parallelen Anordnung kommt es zur weiteren Adsorption von Molekülen aus Lösung und die Strukturen wachsen ineinander. Die dabei entstehenden Aggregate können auch in den folgenden REM-Bildern sehr genau erkannt werden. Diese Beobachtung gilt nicht nur für ein bestimmtes Substrat, sie ist allgemein gültig. Die Schichten zwischen den Plättchen zeigen rhombischen Habitus (Abb. 5.39 links oben) und entsprechen damit der

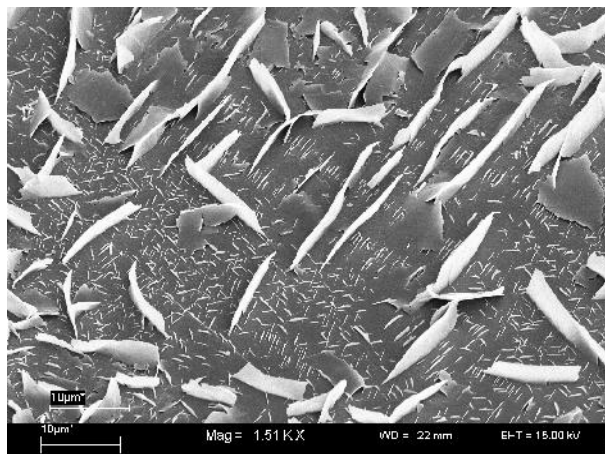


Abb. 5.38: REM-Aufnahme der Beschichtung einer HOPG-Oberfläche aus einer Lösung mit 1 mg OC/ml CHCl_3 bei 1510-facher Vergrößerung.

klassischen Kristallform für Paraffine. Zudem erscheinen neue Strukturen in diesem Bereich der Probenoberfläche. Im Gegensatz zur Abb. 5.37 beobachtet man sehr große Schuppen, die annähernd parallel ausgerichtet sind und daher der Reihenanordnung im vorherigen Bild entsprechen. Diese Schuppen sind zwischen 8 μm und 23 μm lang und heben sich aufgrund ihrer enormen vertikalen Ausdehnung deutlich von der Probenoberfläche ab.

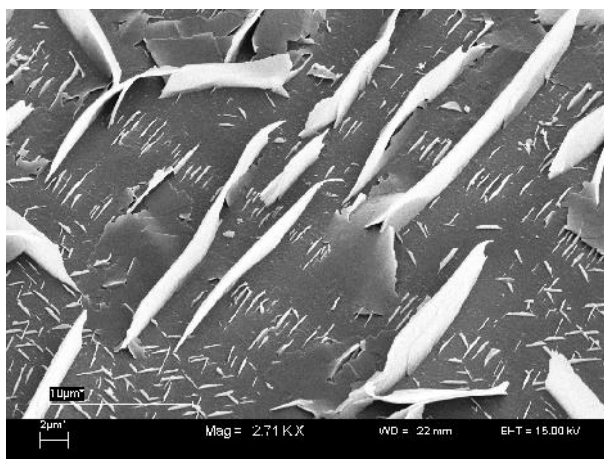


Abb. 5.39: REM-Aufnahme der Beschichtung einer HOPG-Oberfläche aus einer Lösung mit 1 mg OC/ml CHCl_3 bei 2710-facher Vergrößerung.

Die Zwischenbereiche sind erneut durch kleine Stäbchen oder Schuppen gekennzeichnet, die zwischen 0,8 μm und 2,1 μm lang sind. In der Anordnung der kleinen Schuppen spiegelt sich erneut die Symmetrie der Graphitoberfläche wider.

Bei weiterer Vergrößerung der abgebildeten Bereiche (Abb. 5.40) erkennt man zwischen den Schuppen liegende Schichten. Diese Schichten zeigen ausgeprägte Terrassen, deren Ränder irregulär geformt sind. Graphitstufen sind durch diese Schichten hindurch noch erkennbar. Letztere stellen also eine weitere OC-Phase dar. Aus den Schichten heraus stehen die Schuppen vertikal zur Oberfläche und man kann nicht erkennen, ob die Schuppen aus den Schichten oder auf den Schichten aufgewachsen sind. Einige Schuppen an einer Stufenkante des Substrats sind entlang der Stufenkante orientiert, wie auch weiter entfernte Schup-

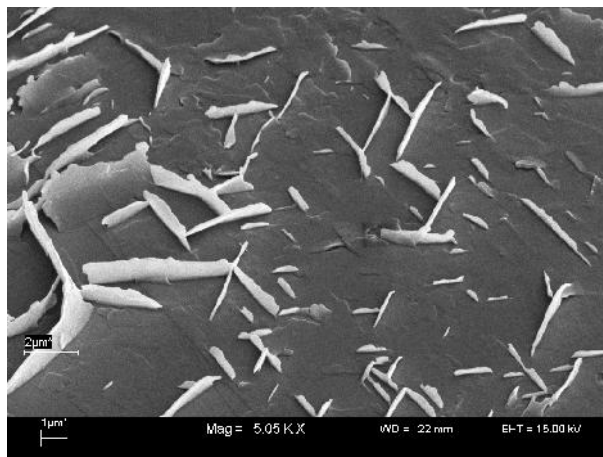


Abb. 5.40: REM-Aufnahme der Beschichtung einer HOPG-Oberfläche aus einer Lösung mit 1 mg OC/ml CHCl_3 bei 5050-facher Vergrößerung.

pen auf der Oberfläche parallel zu dieser ausgerichtet sind. Dies ist erneut ein Hinweis auf einen epitaktischen Bezug der Schuppen zum Substrat.

5.3.2 Octacosan-1-ol aus Ethanol auf HOPG

Nach der Beschichtung der Graphit-Oberfläche mit OC aus ethanolischer Lösung erkennt man auf der Oberfläche bis zu 10 µm lange Strukturen, die offensichtlich keiner der bisher charakterisierten Phasen angehören. In Abb. 5.41 können nur wenige Platelets erkannt werden. Vielmehr dominieren Strukturen, die mehr oder minder verkippt im Bezug zum Substrat stehen und zudem statistisch auf der Oberfläche verteilt sind. Zudem können keine Regelmäßigkeiten in Form und Ausrichtung der Strukturen erkannt werden.

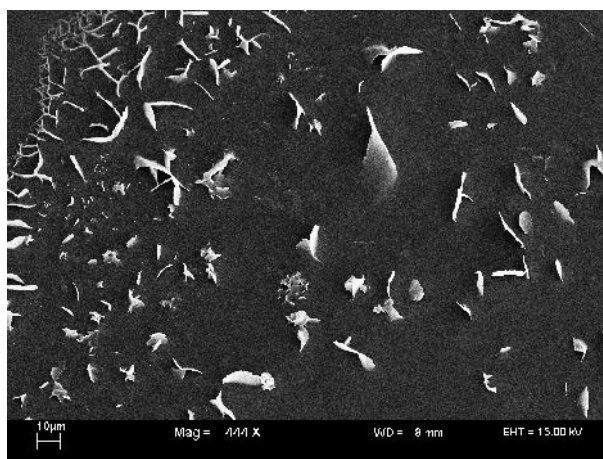


Abb. 5.41: REM Aufnahme der Beschichtung einer HOPG-Oberfläche aus einer Lösung mit 1 mg OC/ ml EtOH bei 444-facher Vergrößerung.

Wenn man die Anzahl der Strukturen genau betrachtet fällt auf, dass, im Vergleich zu den Abbildungen der aus Chloroform präparierten Proben, es zu einer deutlichen Abnahme differenzierbarer Strukturen kommt. Dies kann man auf ein beschleunigtes Wachstum nach der Nukleationsphase zurückführen. Die in Lösung vorhandene Masse adsorbiert eher

bevorzugt an schon vorhandenen Keimen, als auf der Oberfläche neue Keime auszubilden. Links oben erkennt man deutlich Plättchen, die in festen Winkeln zueinander angeordnet sind. Sie beschreiben den Bereich des Tropfenrandes. Für diese Zone lokaler Übersättigung kann die Keimungsphase analysiert werden. Durch den enormen lokalen Massenüberschuss kann durchaus weitere Keimung, parallel zum Wachstum bereits vorhandener Keime, stattfinden. Hier stellt sich nun die Frage, warum die Strukturen auf der Graphit-Basallfläche nach der Rekristallisation aus Ethanol nicht analog zu den Strukturen sind, die aus Chloroform erhalten wurden? Wie schon erwähnt, kann das Lösungsmittel durch Adsorption an exponierten Kristallfacetten das weitere Wachstum in diese Richtung verlangsamen. Demnach wird das Wachstum anderer Facetten begünstigt und es kann eine bislang nicht bekannte Struktur entstehen, die nicht als eigenständige Phase beschrieben werden kann, sondern die aufgrund kinetischer Hemmung des Wachstums an Kristallfacetten nicht die erwartete Kristallstruktur besitzt. Diese Phänomene gilt es weiterhin zu untersuchen.

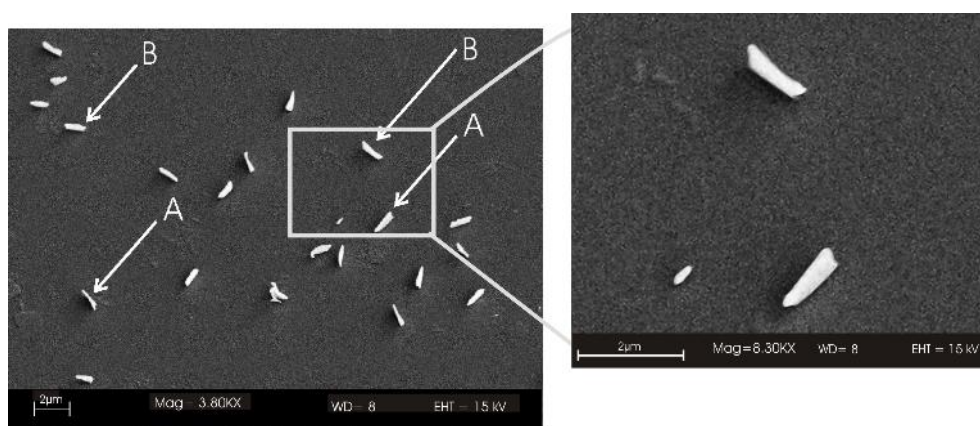


Abb. 5.42: REM-Aufnahme der Beschichtung einer HOPG-Oberfläche aus einer Lösung mit 1 mg OC/ml EtOH bei 3800-facher und 8300-facher Vergrößerung.

Abb. 5.42 zeigt ein Areal der Probenoberfläche bei 3800-facher Vergrößerung. Man erkennt isolierte Strukturen auf der HOPG-Oberfläche, die alle einheitliche Längen, 1 µm - 1,2 µm, aufweisen. Scheinbar ohne epitaktischen Bezug fallen aber auf den zweiten Blick parallel zueinander ausgerichtete Plättchen auf. Für die mit A und B gekennzeichneten Plättchen kann eine Kristallstruktur erkannt werden. Es handelt es sich um aufrecht stehende Rauten, die mit einer der {010} Facetten auf dem HOPG aufliegen. Für A zeigt sich eine in einer der Spiegelebenen geteilte, halbe Raute aufrecht auf der Oberfläche. Für B ist das Wachstum scheinbar noch nicht abgeschlossen, die der Kontaktfläche gegenüberliegende (010)-Facette ist noch nicht vollständig mit Molekülen belegt. Das Plättchen scheint mit einer der spitzen Winkel der Raute in die HOPG-Oberfläche einzutauchen (Abb. 5.42-Vergrößerung). Auch hierbei handelt es sich um die klassische Paraffinstruktur mit vertikal zur Oberfläche angeordneten Rauten.

5.3.3 Octacosan-1-ol aus Chloroform auf Siliziumoxid

Nach Beschichtung eines oberflächlich oxidierten Siliziumwafers bzw. nach Verdampfung des Lösungsmittels wirkt die Oberfläche sehr homogen.

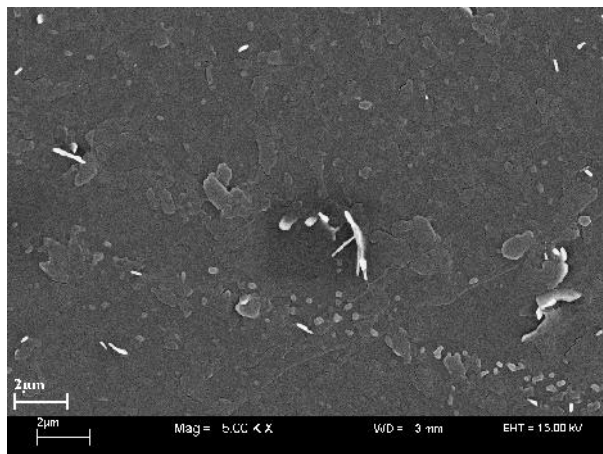


Abb. 5.43: REM-Aufnahme der Beschichtung einer oxidierten Siliziumoberfläche aus einer Lösung mit 1 mg OC/ml Chloroform bei 5000-facher Vergrößerung.

In Abb. 5.43 erkennt man vornehmlich Inselbildung, koexistent dazu einige wenige vertikal orientierte Strukturelemente, wie sie auch auf der HOPG-Oberfläche vorkommen. Ein Templateffekt der oxidierten Siliziumoberfläche ist hier auszuschließen. Demnach sind diese Plättchen entweder zufällig entstanden oder die Lagen aus OC üben einen Templateffekt aus. Die Inseln besitzen irregulär geformte Ränder und scheinen keine Vorzugsorientierungen. Teile der Inseln zeigen deutlich hellere Ränder, sie heben sich von der Unterlage ab. Ob dieses Phänomen durch Aufladungseffekte des REM ausgelöst wird oder ob es sich hier um reale Veränderungen der Oberfläche handelt, kann an dieser Stelle nicht entschieden werden. Vergrößert man diesen Probenbereich weiter, so entdeckt man auch Veränderungen innerhalb der Schichten (Abb. 5.44).

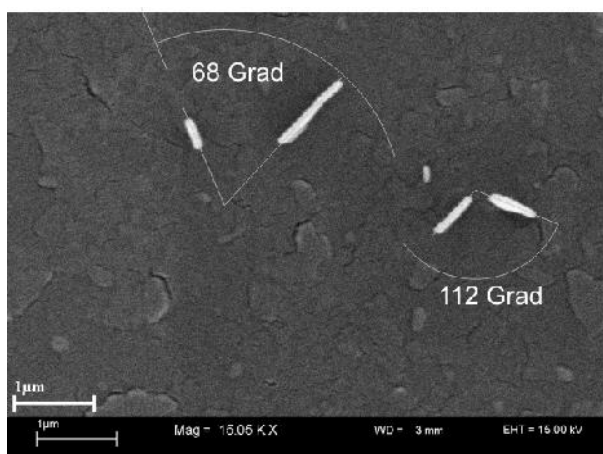


Abb. 5.44: REM-Aufnahme der Beschichtung einer oxidierten Siliziumoberfläche aus einer Lösung mit 1 mg OC/ml Chloroform bei 15050-facher Vergrößerung.

Deutlich sichtbar sind meandernde Gräben/Risse in der Goldbeschichtung, als ob sich die organische Schicht im Verlauf der Messung ausgedehnt hat. Ein möglicher Grund kann das

Verdampfen von restlichem Lösungsmittel sein, das im HV des REM beginnt aus den organischen Schichten zu desorbieren und durch ein größeres Volumen im gasförmigen Zustand diese aufbricht. Man sollte die Tatsache, dass nach mehrtägiger Lagerung der Proben unter Schutzgasatmosphäre immer noch Lösungsmittel in den Schichten enthalten sein kann, nicht unterschätzen. Dieser Aspekt wird sich in den folgenden Kapiteln wiederfinden. Neben den Inseln zeigen sich vereinzelt Plättchen, die kleinsten sind etwa 200 nm lang, die größten bis zu 1050 nm. Auffällig ist die Orientierung zueinander. Winkel von ca. 68° und 112° werden erkannt, wobei Kristallitpaare über eine Distanz von bis zu 3 μm parallel zueinander angeordnet sind (Abb. 5.44). Dies lässt auf eine strukturelle Beziehung schließen, die durch Epitaxie ausgelöst sein kann. Die Frage, die sich nun stellt, lautet: Liegt homoepitaktische oder heteroepitaktische Nukleation vor? An dieser Stelle kann noch keine Antwort auf diese Frage formuliert, aber schon auf das zusammenfassende Kapitel 5.5 verwiesen werden.



Abb. 5.45: REM-Detailaufnahme der Beschichtung einer oxidierten Siliziumoberfläche aus einer Lösung mit 1 mg OC/ml Chloroform bei 30000-facher Vergrößerung.

Bei genauerer Betrachtung fallen zusätzlich auch sehr kleine rhombische Strukturen auf. Diese sind mit 30.000-facher Vergrößerung in Abb. 5.45 gezeigt. Winkelmessungen an Stufenkanten zeigen Ausrichtungen von 112° . Diese Form der Inseln entspricht der typischen Kristallstruktur der Paraffine unter Standardbedingungen.

Neben diesen Rhomben erkennt man deutlich die zuvor beschriebenen Gräben in der obersten Schicht der Inseln. Die Gräben können eine laterale Ausdehnung von bis zu 50 nm annehmen und werden bis zu einigen μm lang (Abb. 5.45).

5.3.4 Octacosan-1-ol aus Chloroform auf Glimmer

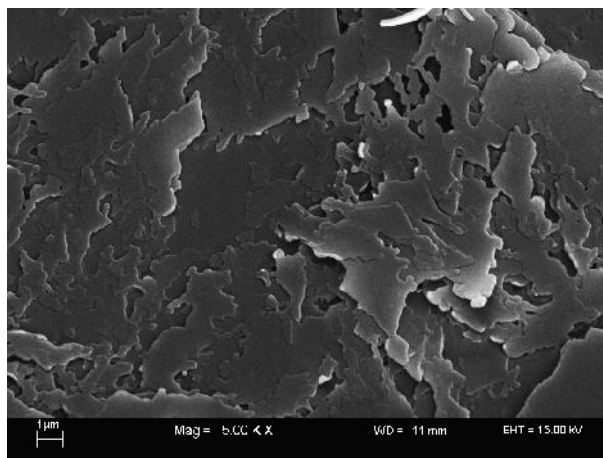


Abb. 5.46: REM-Bild einer OC bedeckten Mica-Oberfläche bei 5000-facher Vergrößerung. Beschichtung aus Chloroform.

Für die „Drop casting“-Experimente von OC aus Chloroform haltiger Lösung auf Mica zeigt sich ein ausgeprägtes Lagenwachstum (Abb. 5.46), wie es schon auf der Siliziumoxidoberfläche beobachtet werden konnte. Bei einigen Inseln erkennt man die rhombische Grundform der typischen Kristallstruktur für Alkane. An einigen Kanten der Rhomben sind Auswüchse erkennbar. Diese erscheinen deutlich abgerundet und eher zufällig orientiert, ganz im Gegensatz zu den eher als kristallin zu definierenden Grundformen. An einigen Stellen der Probenoberfläche fällt auf, dass sich scheinbar einige Schichten abheben und keinen direkten Kontakt zu den darunterliegenden Ebenen haben. Ein mögliches Szenario wären Verspannungen innerhalb der Kristallstruktur von Alkanen. Diese sind aber bislang unbekannt. Ein weiterer Aspekt könnte eine Kristallisation in Lösung innerhalb des Lösungsmittelvolumens ohne Kontakt zum Substrat sein. Die dabei entstandenen Strukturen könnten dann auf die Oberfläche präzipitieren, wo sie spontan physisorbieren. Ob sich zwischen den in Lösung nukleierten Strukturen und der Probenoberfläche noch ein Lösungsmittelfilm befindet, kann an dieser Stelle nicht beantwortet werden, ist aber für das Wachstum aus Chloroform auf Siliziumoxid schon im Lichtmikroskop beobachtet worden. In Abb. 5.29 zeigen sich deutliche Interferenzerscheinungen, die auf einen Flüssigkeitsfilm zwischen Kristall und Substrat zurückgeführt werden können. Analoge Aussagen können auch im Fall der Präparation aus Phenylheptan auf Siliziumoxid gemacht werden (Abb. 5.33).

Neben den bislang beobachteten Lagen mit rhombischer Grundstruktur können auch ausgeprägte dreidimensionale Strukturen festgestellt werden (Abb. 5.47). Diese resultieren aus der Stapelung kristalliner Schichten entlang der Oberflächennormalen. Dabei sind die einzelnen Schichten in einem beliebigen Winkel zueinander rotiert. Ob es sich bei diesen Strukturen um im Lösungsmittelvolumen gewachsene Strukturen handelt ist unbekannt, wohl aber anzunehmen. Auffällige Erscheinungen sind wiederum die irregulären Ränder der Schichten, die eine diffusionslimitierte Kristallisation andeuten.

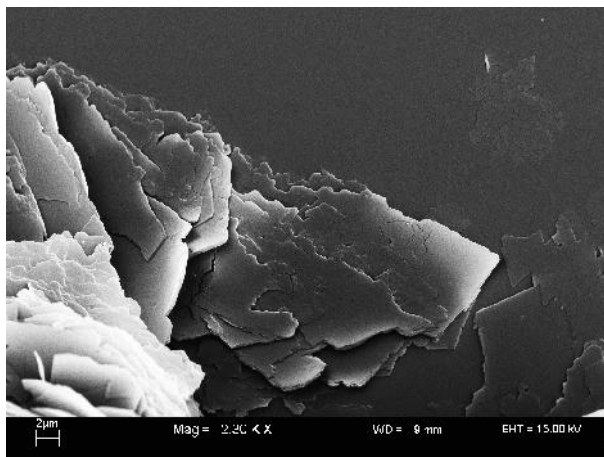


Abb. 5.47: REM-Bild einer OC-bedeckten Mica-Oberfläche. Beschichtung aus Chloroform (0,1 mg / ml). Großes Aggregat aus vielen, aufeinander aufliegenden Schichten in klassischer Paraffinstruktur.

5.3.5 Octacosan-1-ol aus Ethanol auf Glimmer

Im Gegensatz zu den Beschichtungen aus Chloroform erkennt man auf der Mica-Oberfläche bei Präparation aus ethanolischer Lösung große, homogene Flächen aus OC, die lediglich durch Domänengrenzen voneinander getrennt sind (Abb. 5.48). Die Domänengrenzen liegen in annähernd trigonaler Anordnung vor. Das deutet auf die Existenz von Rotationsdomänen innerhalb der Adsorbat-Überstruktur hin und ist bei vertikaler Ausrichtung der Molekülachsen im Bezug zur hexagonalen Symmetrie der Substratoberfläche durchaus zu erwarten. An diesen Domänengrenzen, als Defekt innerhalb der Überstruktur, ist bevorzugt Material adsorbiert. Dies äußert sich im Erscheinen von schuppenartigen Strukturen an diesen Stellen. Vermutlich kommt es zur Reorientierung der Molekülachsen bei Adsorption an den offensichtlich nicht dicht gepackten Moleküllagen im Bereich der Domänengrenzen.

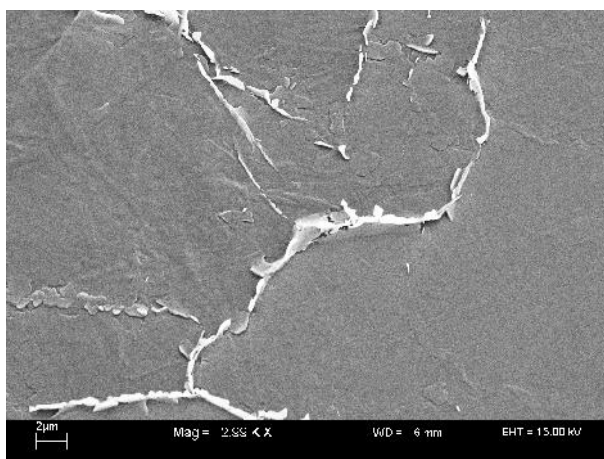


Abb. 5.48: REM-Bild einer OC-bedeckten Mica-Oberfläche. Beschichtung aus Ethanol (0,1 mg / ml).

Der Einfluss des Substrats ist an dieser Stelle nicht auszuschließen, da die OC-Moleküle mit der Alkoholgruppe in Richtung der polaren Substratoberfläche ausgerichtet sind. Als eindeutigen Beweis für diese Behauptung kann das Vorkommen von rhombischen Strukturelementen auf dem OC-Film angesehen werden.

Alleine die Existenz dieser homogenen Filme scheint ein weiterer Hinweis auf Nukleation und Wachstum auf der Mica-Oberfläche zu sein. Dreidimensionale Strukturen, wie im Falle der Präparation aus Chloroform, die vermutlich in Lösung nukleiert sind, können im Rahmen der REM-Untersuchungen dieser Proben nicht erkannt werden. D.h. die Kristallisation scheint abgeschlossen, bevor das Lösungsmittel verdampft ist. Daher resultieren auch defektfrei gewachsene OC-Rhomben auf der Mica-Oberfläche, wie in Abb. 5.49. Diese wachsen bevorzugt in für Paraffinkristalle typischen stumpfen Winkeln von 112° .



Abb. 5.49: REM-Bild des Wachstums rhombischer Kristalle auf einer aus ethanolischer Lösung beschichteten Mica-Oberfläche.

Eine Besonderheit für die Kristallisation von OC sei noch zu erwähnen. Die Untersuchungen mehrerer Mica-Proben zeigten an unterschiedlichen Stellen auf der Probenoberfläche, ganz im Gegensatz zum allgemeinen Schichtwachstum, das Vorkommen vertikal zur Oberfläche orientierter Plättchen. Diese Domänen erstreckten sich über einige $100 \mu\text{m}^2$ und sind streng von den restlichen Zonen der beschichteten Oberfläche getrennt. Ein Ausschnitt einer solchen Domäne ist in Abb. 5.50 gezeigt.

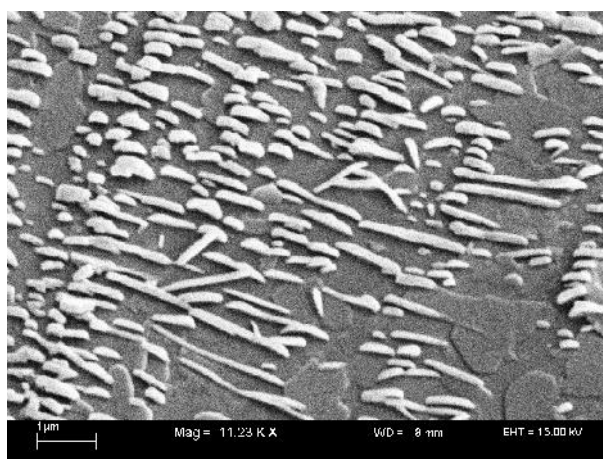


Abb. 5.50: REM-Aufnahme der Plättchenbildung aus ethanolischer Lösung auf der Mica-Oberfläche ($0,1 \text{ mg/ml}$). 11230-fache Vergrößerung.

Dabei fällt auf, dass die longitudinalen Ausrichtungen der Plättchen hauptsächlich entlang einer Achse orientiert sind. Zwischen den Platelets erkennt man koexistente Schichten,

wobei einzelne Inseln annähernd eine rhombische Grundform aufzeigen. Die laterale Ausdehnung der Plättchen scheint stochastisch in einem Bereich von einigen hundert nm bis zu einigen μm . Einige Platelets scheinen miteinander koalesziert zu sein, einige wenige sind in Winkeln von 90° - 100° und 130° - 145° zueinander angeordnet. Diese Winkel resultieren weder aus einer Homoepitaxie von OC auf OC noch einer Heteroepitaxie auf der Mica-Oberfläche. Aber dennoch existiert ein systematischer Zusammenhang mit anderen Messungen der Beschichtung aus chloroformhaltiger Lösung auf HOPG. Hier konnte auch eine parallele Anordnung von Platelets über einen großen Bereich der Probe beobachtet werden (siehe auch Abb. 5.39).

Es kann vermutet werden, dass Prozesse innerhalb der rückschreitenden Tropfenfront des Lösungsmittels für diese Musterbildung verantwortlich sind. Dem entspricht auch die Tatsache, dass für „Coffee drop“-Strukturen diese Art der Musterbildung an manchen Stellen der Probenoberfläche beobachtet werden konnte, wobei die Plättchen zum Zentrum des verdampfenden Tropfens hin ausgerichtet waren. Diese Muster sind zufällig und nicht bewusst reproduzierbar. Die Prozesse in einem rückschreitenden Lösungsmitteltropfen sind vielfältig und reichen von Konzentrationsgradienten mit Zonen lokaler Übersättigung über Bereiche turbulenter oder laminarer Strömung und sind daher qualitativ und quantitativ nur ungenau zu erfassen.

5.3.6 Zusammenfassung der REM-Ergebnisse

Die REM-Ergebnisse von den Beschichtungen der Oberflächen von HOPG, Siliziumoxid und Mica mit OC erhärten die Erkenntnisse, die bereits aus den lichtmikroskopischen Untersuchungen hervorgegangen sind. Auf HOPG ist ein epitaktisches Wachstum zu vermuten. Die auffällig große Anzahl von vertikal orientierten Plättchen deutet zudem auf einen Einfluss der apolaren Oberfläche des Graphits auf die Orientierung der ersten, adsorbierten Moleküllagen hin. Unter Rekapitulation der Kristallstrukturen für Alkane und Alkanole muss eine parallele Orientierung der Moleküle in Bezug auf die Oberfläche angenommen werden.

Für Siliziumoxid und Mica wird hauptsächlich Lagenwachstum beobachtet. Die Form der entstandenen Inseln spiegelt die rhombische Kristallform der Alkane und Alkanole wider. Hier scheint die Polarität der Oberfläche einen entscheidenden Einfluss auf die Orientierung der Moleküle an der Grenzfläche zu haben. Die Verwendung einer amorphen Oberfläche, wie der des Siliziumoxids, oder der kristallinen hochgeordneten Oberfläche des Mica zeigen im Selbstorganisationsverhalten der OC-Moleküle keinen Unterschied. Dieses Ergebnis lässt den Rückschluss auf eine vertikale Orientierung der Moleküle in Bezug zur Substratoberfläche zu.

Für die Kristallisation aus Chloroform kann ein Effekt erkannt werden, der sich durch das folgende mögliche Szenario beschreiben lässt. Dabei ist der Substrateinfluss nur auf die Orientierung der Plättchen in Bezug zum Substrat maßgeblich und für den nachfolgend beschriebenen Sachverhalt zu vernachlässigen.

Die in situ-Kristallisation resultiert in rhombischen Formen der Kristalle. Diese Kristallisation aus Lösung folgt einem quasi Gleichgewichtszustand, der das Wachstum der energieärmsten Struktur zulässt. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 5.51 b) dargestellt. Die

Rhomben sind durch weiße Linien angedeutet. Die irregulären Formen an den Stufenkanten der Rhomben können vermutlich durch einen Wachstumsprozess begründet werden, der nach der Verdampfung des Lösungsmittels einsetzt (weiße Flächen in Teilbild c). Zur Begründung dieses Szenarios werden die REM-Bilder der aus Chloroform und aus Ethanol entstandenen Strukturen nebeneinander gestellt (Abb. 5.52).

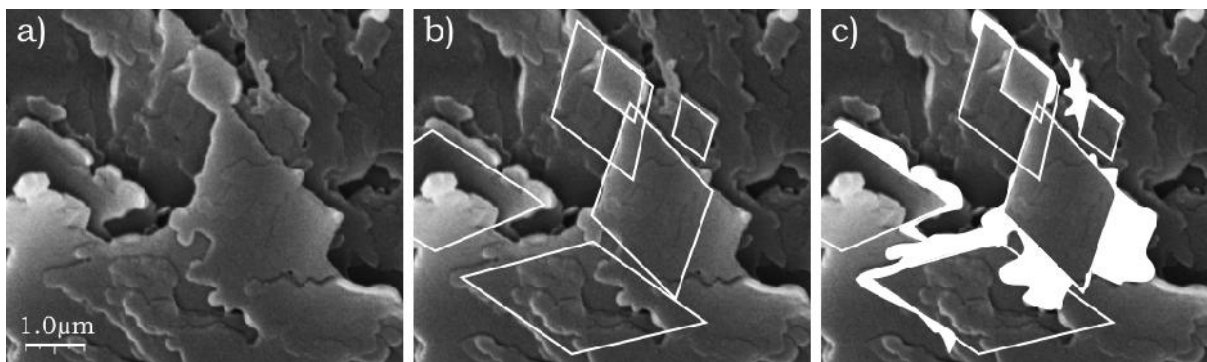


Abb. 5.51: REM-Aufnahme der Kristallstrukturen von OC auf Mica. Beschichtung aus Chloroform.

Primär erkennt man für beide Proben die vorwiegend vertikale Anordnung der Plättchen in Bezug zur HOPG-Oberfläche. Für die Präparation aus ethanolischer Lösung (Teilbild b) aus Abb. 5.52) ist zudem noch ausgeprägte Schichtbildung auf der HOPG-Oberfläche dominant. Die Kristallisation in Lösung mit anschließendem Absinken der Kristalle auf die Oberfläche wird hier als Mechanismus angenommen [AND53], [PLO03] und nicht die Kristallisation auf der HOPG-Oberfläche. Dazu werden im weiteren Inhalt des Kapitels noch detaillierte Aussagen formuliert. Betrachtet man jetzt die Form der Platelets, so lässt sich für die Präparation aus Chloroform in Abb. 5.52 a) keine definierte Struktur oder Ausrichtung der Kanten der Platelets erkennen.

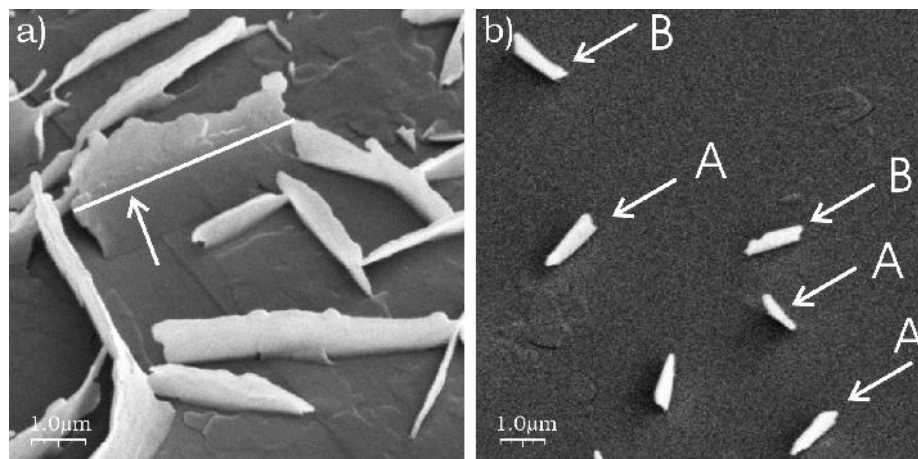


Abb. 5.52: Vergleich der Strukturen aus Chloroform a) und Ethanol b) auf einer HOPG-Oberfläche.

Obwohl für den Kristall die rhombische Form dominieren sollte, ist diese kaum oder gar nicht erkennbar. Vergleicht man nun die Strukturen aus a) mit denen aus b), so fällt sofort ein unterschiedlicher Umriss auf. Die aus Ethanol entstandenen Strukturen weisen deutlich eine rhombische Grundform auf. Die Plättchen stehen mit der (010)-Facette auf der HOPG-Oberfläche auf (siehe auch Abb. 3.20). Manche der Platelets zeigen ein fehlerfreies Wachstum (A), manche sind scheinbar abgeschnitten und es wirkt, als ob sie in die Oberfläche des

HOPG hineinwachsen würden (B). Es sind keine vergleichbaren Strukturen, wie im Fall des Wachstums aus Chloroform, sichtbar. Diese Beobachtung lässt nur eine Schlussfolgerung zu: Während der Verdampfung des Lösungsmittels kommt es an einem Punkt zur Übersättigung der Lösung und Kristalle wachsen auf den verwendeten Substraten. Da dieser Vorgang in endlicher Zeit stattfindet, bestimmt die Dauer der Verdunstung das Wachstum. Für das Chloroform findet die Verdunstung im Vergleich zum Ethanol sehr schnell statt. Auffällig für alle aus Chloroform präparierten Proben ist die einheitliche Höhe der Plättchen. Eine Beobachtung, die durch ein einfaches Modell erklärt werden kann. Das Lösungsmittelniveau bzw. die Übersättigung dieses Volumens über der Oberfläche bestimmt das Höhenwachstum der Plättchen. Unterschreitet die Luft/flüssig-Grenzfläche des Lösungsmittels die Plättchenhöhe, so stoppt das weitere Wachstum und das noch in Lösung verbliebene Material adsorbiert an den Flanken der Plättchen oder auf der Oberfläche des Substrats. Im Fall des Ethanols als Lösungsmittel aggregiert das in Lösung befindliche Material in einem quasi Gleichgewicht entweder als Kristall in Lösung oder auf der Oberfläche, bevor das Flüssigkeitsniveau des verdampfenden Tropfens auf Kristallhöhe abgesunken ist. Es entstehen die klassischen Kristallformen. Diese Formen repräsentieren die Gleichgewichtsstrukturen und thermodynamische Stabilität. Aber ein interessanter Hinweis auf den Wachstumsmechanismus für den Fall der Verwendung von Chloroform als Lösungsmittel ist in Teilbild a) der Abb. 5.52 mit einem Pfeil angedeutet. Oberhalb der Pfeilspitze ist eine horizontale Linie entlang der Flanke des Plättchens eingezeichnet und oberhalb dieser Linie befindet sich eine große Stufe. Diese beschreibt vermutlich die Wachstumsgrenze während der Verdunstung des Chloroforms und nach Absenkung des Lösungsmittelniveaus unterhalb dieser Zone. Aber oberhalb dieser Grenze ist noch weiteres Material aufgewachsen, welches in Form und Aussehen den Strukturen aus Abb. 5.51 ähnelt. Der Wachstumsvorgang über diese Grenze hinaus muss an Luft und ohne Lösungsmiteinfluss erfolgt sein. Wie wir anhand der Temperserien in Abschnitt 5.1.5 gelernt haben, zeigt sich für Alkane oder Alkanole selbst in der Nähe der Schmelztemperatur keine nennenswerte Mobilität der Moleküle. Es kann keine Diffusion beobachtet werden. Aber auf Basis welchen Effektes kommt es zu erhöhter Mobilität der Moleküle und Diffusion von Material an die Oberseite der Plättchen, wo zudem noch weiteres Wachstum stattfindet? Eine Annahme kann die Adsorption bei abnehmendem Flüssigkeitsniveau an der Flanke der Plättchen sein. Dieses Material kann aufgrund einer erniedrigten Diffusionsbarriere (Solvatisierung) an die Oberseite der Plättchen gelangen und an einer energetisch bevorzugten Position im Kristallgitter adsorbieren. Der Grund für die Erniedrigung der Diffusionsbarriere kann nur auf einen Einfluss des Lösungsmittels zurückgeführt werden, welches in einer Art Solvathülle immer noch an den Molekülen haftet. Ein Hinweis darauf ist das Auftreten von Grabenstrukturen innerhalb der für die REM-Untersuchungen aufgedampften Goldschicht, die, wie schon beschrieben, auf die Verdampfung des Lösungsmittels zurückgeführt werden können. Diese These muss nun im weiteren durch dynamische Messungen untermauert werden. Eine Option sind AFM-Messungen, die es erlauben, langsame Wachstumsprozesse im Nanometerbereich verfolgen zu können.

Die Beobachtung von Plättchen auf polaren amorphen Siliziumoxid- und kristallinen Mica-Oberflächen ist ungewöhnlich. Entsprechende Literaturen und auch die eigenen Messungen bestätigen eine vertikale Orientierung der Moleküle mit Kontakt der Hydroxylgruppe zur Oberfläche (für hydrophile, polare Oberflächen). Das Auftreten einzelner Plättchen oder

kleine Gruppen dieser, kann durch eine spontane und zufällige Reorientierung der Moleküle in eine zur Oberfläche horizontale Anordnung erklärt werden. Dieses Verhalten ist für Alkane bekannt [MO04] und ermöglicht die Bildung von Keimen, die entlang der schnellen Wachstumsrichtungen weiterwachsen. Dieser Vorgang resultiert in einem Plättchenwachstum. Dies bedeutet, die Plättchen stehen auf einem Film von OC-Molekülen und haben keinen direkten Kontakt zur Oberfläche des jeweiligen Substrats (Homoepitaxie). Diese Hypothese kann auch durch zusätzliche AFM-Messungen untermauert werden, die im Folgenden präsentiert werden.

5.4 AFM-Untersuchungen der beschichteten Oberflächen

Um die Ergebnisse der LM und REM zu vertiefen, werden im Folgenden rasterkraftmikroskopische Messungen vorgestellt. Diese Untersuchungen beschreiben das Wachstum von OC-Strukturen aus Lösung auf den unterschiedlichen Substratoberflächen. Der Einfluss des Lösungsmittels wird in Hinsicht auf das Selbstorganisationsverhalten der Moleküle im Multi-, Mono- und Submonolagenbereich genauer untersucht und es wird ein Zusammenhang zwischen Struktur und Lösungsmittel, bezogen auf HOPG, oxidiertes Si oder Mica hergestellt.

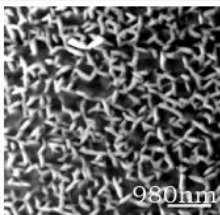
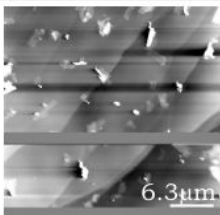
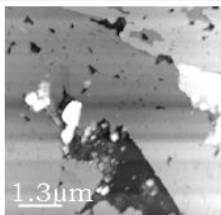
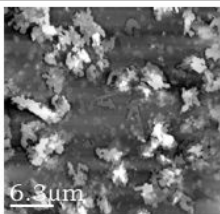
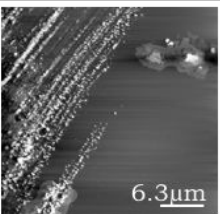
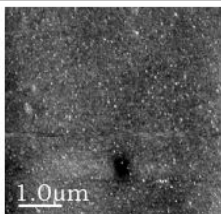
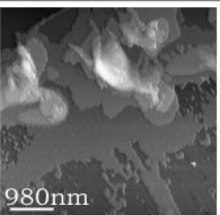
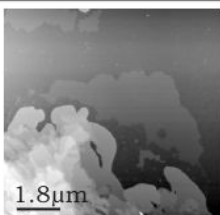
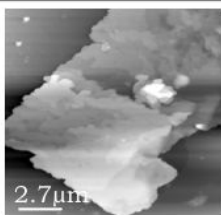
Octacosan-1-ol	CHCl ₃	EtOH	Phenylheptan
HOPG			
Siliziumoxid			
Mica			

Tabelle 4: AFM-Untersuchungen an Octacosan-1-ol-Kristallstrukturen auf artifiziellen Oberflächen: Einfluss des Lösungsmittels auf das Wachstum im Mono- und Submonolagen-Bereich.

Tabelle 4 zeigt einen Überblick über die vermessenen Probenoberflächen in verschiedenen Lösungsmitteln und gibt einen ersten Einblick in die Strukturvielfalt als Resultat der Selbstorganisation eines aliphatischen Alkohols an den Grenzflächen der unterschiedlichen Substrate. Entsprechend der experimentellen Systematik, die schon für die lichtmikroskopischen Messungen angewandt wurde, sind auch die hier verwendeten Proben präpariert worden. Die Lösungen sind mindestens in 11 unterschiedlichen Konzentrationen angesetzt, um aufschlussreiche Beobachtungen zur Konzentrationsabhängigkeit des Wachstums und der Selbstorganisation auf den unterschiedlichen Substraten machen zu können. Die Mischungen sind wie folgt angesetzt: Gehalt an OC jeweils bezogen auf 1 ml Lösungsmittel in 0,1 mg Schritten. 0,1mg bis 1 mg und 10 mg (Auflösen der Substanz im warmen Lösungsmittel und Ultraschallbad, um eine gesättigte Lösung herzustellen). Für Ethanol und Phenylheptan als Lösungsmittel konnten keine Proben mit einem Gehalt von 10 mg OC hergestellt werden. Trotz versuchter Übersättigung gelang es nicht, mehr als 1 mg/ml in Lösung zu bringen.

5.4.1 *Octacosan-1-ol auf HOPG*

5.4.1.1 *Octacosan-1-ol aus Chloroform auf HOPG*

Anhand der relativ einfachen lichtmikroskopischen Untersuchungen und der REM-Experimente zeigte sich für die Beschichtung von Graphit mit OC aus Chloroform, dass aufgrund der schnellen Verdunstung des Lösungsmittels keine homogene Beschichtung von Substratoberflächen eintritt („*Coffee drop*“-Effekt).

Es werden Strukturen wie Schuppen, also vertikal zum Substrat angeordnete Strukturen, wie auch Schichtwachstum beobachtet. Aber auf welcher physikalischen Basis entstehen diese unterschiedlichen Strukturen auf der Basalfläche des Graphits, wo man doch von einem, für aliphatische Moleküle relativ einfachen, Wachstumsmechanismus ausgehen sollte? Die Möglichkeit der Epitaxie wurde schon angesprochen und es kann aufgrund der lichtmikroskopischen und REM-Beobachtungen ein templatgesteuertes Wachstum für die Plättchenstrukturen angenommen werden. Die Rhomben zeigen eine für Paraffine typische Kristallstruktur. Diese Strukturen entstehen sowohl auf kristallinem wie auch nicht-kristallinem Substrat sowie unabhängig von der jeweiligen Polarität oder Oberflächenenergie der Substratoberflächen.

Die AFM-Experimente wurden in verschiedenen Varianten vorbereitet. Neben dem „*Drop coating*“ als Verfahren zur Erzeugung dünner Filme kamen auch andere Beschichtungsverfahren wie das „*Dip Coating*“ oder „*Spin coating*“ zum Einsatz (Details hierzu im Abschnitt 3.2). Das „*Dip coating*“ erfolgte aus gesättigter Lösung von OC in Chloroform. Die Lösung wurde bei ca. 323 K angesetzt, wobei während der Abkühlphase ein erheblicher Anteil Wachs als Feststoff ausfiel. Für die „*Spin coating*“-Experimente wurde dieselbe Stammlösung benutzt. Die Lösung wurde auf ein rotierendes Substrat, in diesem Fall HOPG, aufgetropft, wobei die Anzahl der 10 µl Tropfen in verschiedenen Versuchsreihen von 1 – 10 variiert wurde. Zudem konnte für jedes Volumen die Drehzahl des Antriebs stufenlos von 300 U/Min. bis 3000 U/Min. verändert werden, um die Kontaktzeit der Lösung mit der Probenoberfläche zu verändern. Die Ergebnisse der einzelnen Präparationsmethoden sind nicht explizit in dieser Arbeit angegeben, außer der des „*Drop Coatings*“. Der Grund hierfür ist die mangelnde Eignung aller anderen Methoden für die Präparation dünner Filme aus OC, wie auch anderer langkettiger aliphatischer Komponenten mit oder ohne funktionellen Gruppen.

In Abb. 5.53 ist eine Übersicht der einzelnen, konzentrationsabhängig hergestellten Bedeckungen von OC aus Chloroform auf der Basalfläche des Graphits gezeigt. Für Teilbild a) entspricht die Konzentration der Lösung 0,1 mg/ml, für b) 0,4 mg/ml, c) 1,0 mg/ml und d) 10 mg/ml. Für einen geringen Gehalt an OC bilden sich hauptsächlich längliche Inseln auf der Oberfläche (Abb. 5.53 a). Sie dekorieren ca. 60% der Probenoberfläche und stellen ein homogenes Einphasengebiet dar. Zu diesen makroskopisch glatten Inseln sind zusätzlich Terrassen aufgewachsen, deren Stufenhöhe mit 3,8 nm der Inselhöhe entspricht. Die Stufenkanten der Inseln zeigen keine Vorzugsorientierung, die mit der Symmetrie der HOPG-Oberfläche korrelierbar wäre. Die Inselbreite ist durch die Terrassengröße der Substratoberfläche bestimmt. Geschlossene Filme breiten sich nicht über die Stufenkanten des Substrats hinweg aus, sondern werden eher durch diese an der Ausbreitung gehindert. Es bilden sich geschlossene homogene Lagen auf den jeweiligen Substratterrassen, die nicht

als Wachstumskeim für neue Lagen auf angrenzenden Terrassen dienen. Die Inselstruktur ist im Detail in Abb. 5.55 gezeigt. Man erkennt einzelne Schichten mit Stufenhöhen von $\sim 3,9 \pm 0,2$ nm bis $7,9 \pm 0,3$ nm (Höhenprofil aus Abb. 5.55).

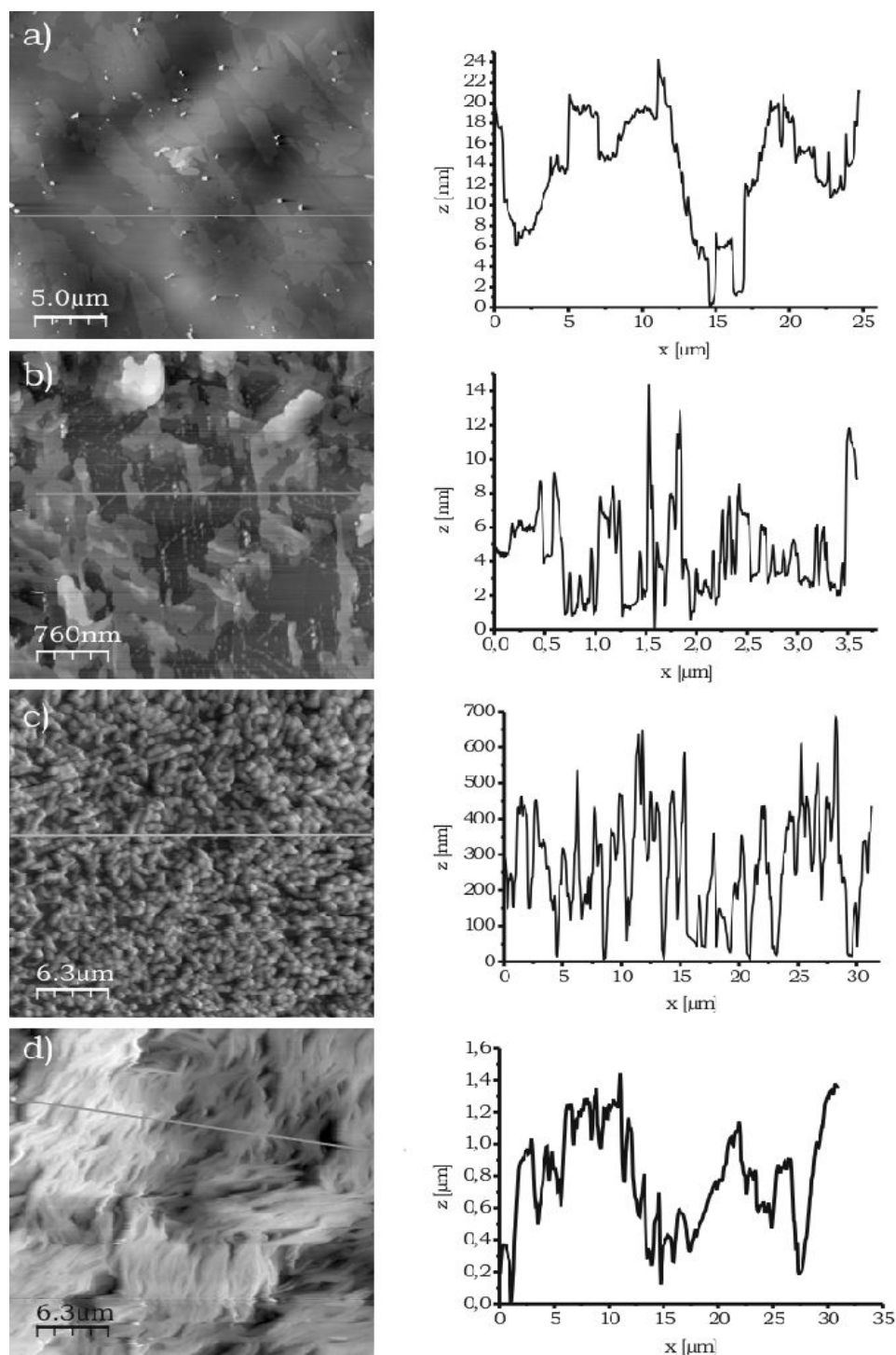


Abb. 5.53: AFM-Übersichtsaufnahmen der Konzentrationsabhängigkeit der Beschichtung einer HOPG-Oberfläche mit OC aus Chloroform. a) 0,1 mg/ml, für b) 0,4 mg/ml, c) 1,0 mg/ml und d) 10 mg/ml.

Dies entspricht einer einfachen und doppelten Moleküllänge. Ausgehend von der Tatsache, dass die Amphiphile in Doppellagen organisiert sein können, liegt es nahe, dies auch für die

7,9 nm-Stufe anzunehmen. Für die angenommene Anordnung aufrecht stehender Moleküle auf dem Substrat können Moleküle auf unterschiedlichen Terrassen auch miteinander über das Kohlenstoffrückgrad wechselwirken, auch wenn die Überlappungsfläche gering ist. Für eine angenommene Stufenhöhe auf der unbeschichteten Substratoberfläche von 0,67 nm entspricht die Überlappungsfläche ca. 80%. Dennoch kommt es zu keiner Überlappung der Schichten über Stufenkanten hinweg. Die Vermutung liegt nahe, dass die sterischen Voraussetzungen zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen nicht vorhanden sind.

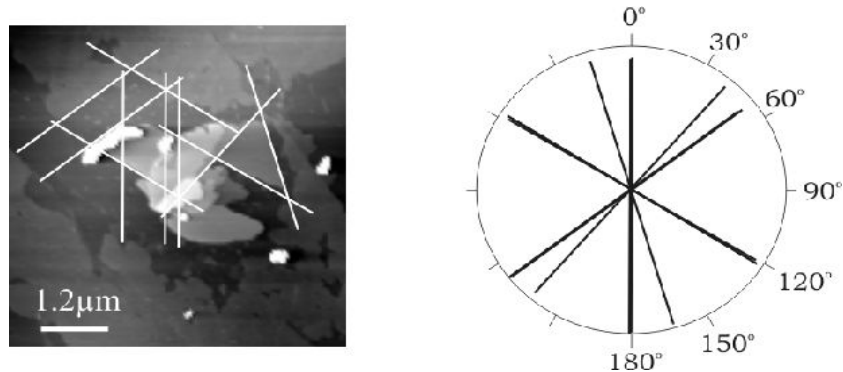


Abb. 5.54: AFM-Aufnahme der Ausrichtung der Stufenkanten.

Um die Insel herum (Abb. 5.55) erkennt man eine Verarmungszone (B), aus der Material zur Insel hin diffundiert ist und dort in Schichten adsorbiert. In der Vergrößerung erkennt man nun doch, dass die Inselränder teilweise orientiert sind und in charakteristischen Winkeln von $60^\circ \pm 2^\circ$ und $120^\circ \pm 2^\circ$ zueinander ausgerichtet sind (Abb. 5.54). Selbst die an die Verarmungszonen angrenzenden Stufenkanten sind partiell ausgerichtet und verlaufen parallel zu den Stufenkanten der Terrassen (Lagen A). Koexistent mit der Inselstruktur kann in derselben Abbildung ein plättchenartiges Aggregat ausgemacht werden. Aus den Verarmungszonen heraus sind jedoch nicht alle Moleküle diffundiert, es sind immer noch kleine Strukturen auf den Terrassen zu sehen. Kleine Cluster verteilen sich zufällig auf der HOPG-Oberfläche, auf der sie scheinbar direkt aufliegen.

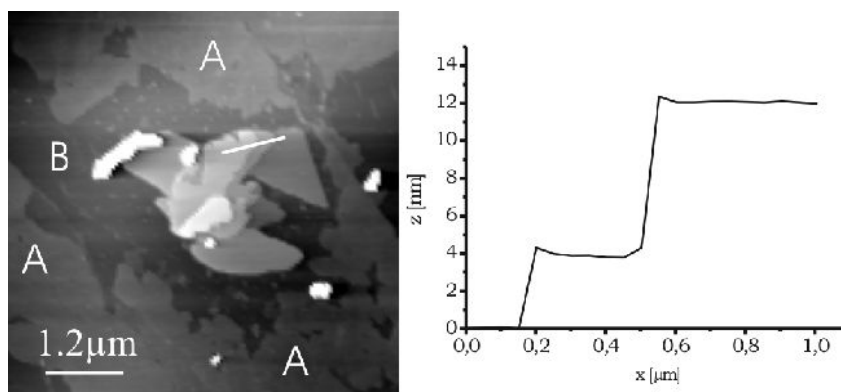


Abb. 5.55: Zoom in Abb. 5.53 a). AFM-Aufnahme der Beschichtung einer Graphitoberfläche mit OC aus Chloroform.

Vorzugsweise sind Stufenkanten als energetisch günstigste Adsorptionsplätze dekoriert (Abb. 5.56), daneben sind die Terrassen mit unterschiedlich dicht gepackten Clustern variierender Größe belegt (Bereich A), wobei auch scheinbar völlig freie Bereiche der HOPG-Oberfläche sichtbar sind (Bereich B).

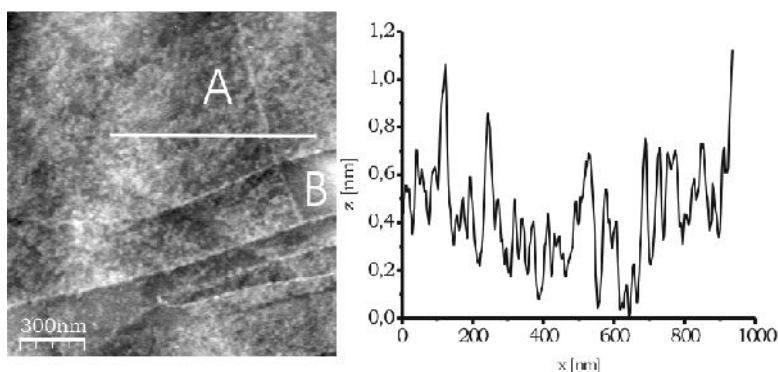


Abb. 5.56: AFM-Aufnahme der Cluster in Zone B von Abb. 5.55 und entsprechendem Höhenprofil.

Die Höhe der Cluster variiert zwischen $0,45 \pm 0,15$ nm und $0,7 \pm 0,2$ nm. Die Dynamik des Schichtwachstums nach der Präparation und Verdunstung des Lösungsmittels ist in Abb. 5.57 gezeigt. Entgegen allen Erwartungen kommt es auch ohne Lösungsmittel auf der Oberfläche zum dynamischen Wachstum weiterer Schichten mit Schichtdicken von $3,87 \pm 0,2$ nm. Diese Bildserie stellt eine Zeitspanne von 237 Minuten dar. Im Ansatz erkennt man gegen Ende der Wachstumsserie eine Vorzugsorientierung der Inselränder. In diesem Bildausschnitt ist nicht zu ermitteln, woher die Masse für das fortgesetzte Wachstum stammt.

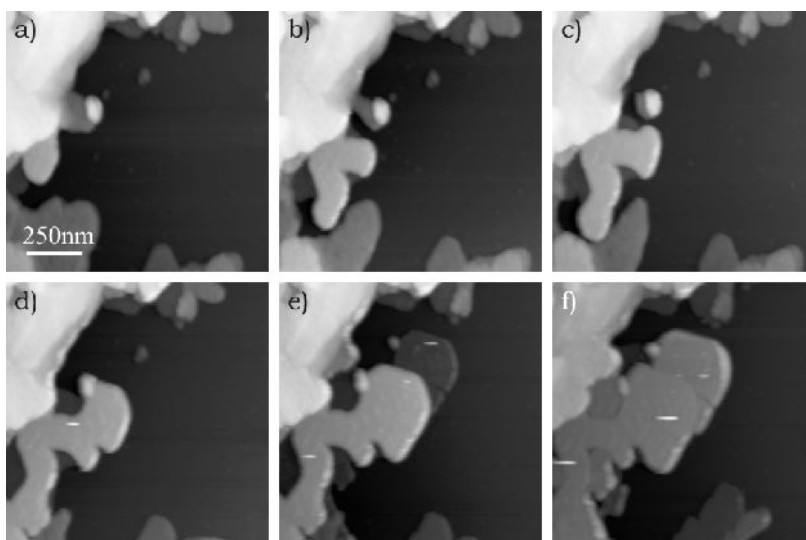


Abb. 5.57: AFM-Bilder der Wachstumsserie von OC-Inseln auf Graphit.

Um der Frage nachzugehen, an welchen Stellen Material verlagert wird, ist die Serie in Abb. 5.58 gezeigt. Über einen Zeitraum von 45 Minuten konnte ein Vorgang beobachtet werden, den man als „Ostwald-Reifung“ beschreiben kann. Moleküle lösen sich aus den Schichten, an denen durch ein ungünstiges Verhältnis von Umfang zu Fläche die Ränder bei kleinen Clustern oder Inseln stärker gekrümmt sind. Die Keime sind in einer kritischen Größe und die Ausbildung thermodynamisch stabiler Kristallfacetten konnte noch nicht stattfinden. Moleküle lösen sich aus dem Kristallverbund, diffundieren über die Probenoberfläche und werden an energetisch günstigen Positionen adsorbiert und erneut in ein Kristallgefüge eingelagert. Die Inseln können entsprechend der Ostwald'schen Stufenregel in einem metastabilen Zustand vorliegen. Ob die Anordnung der Moleküle in den Inseln einem amorphen

oder schon kristallinen Übergangszustand entspricht, kann nicht ermittelt werden. Die gemessenen Stufenhöhen von $3,1 \text{ nm} \pm 0,2 \text{ nm}$ der Schichten, die direkt auf der Graphit-Basalfläche aufliegen, deuten auf eine verkippte Anordnung der Moleküle innerhalb der Schichten. Anhand der gemessenen Höhen lässt sich ein Tiltwinkel von $55,1^\circ \pm 4^\circ$ abschätzen. Die auf diesen Schichten aufgewachsenen Lagen zeigen Stufenhöhen, die der Moleküllänge entsprechen. Daher sind in diesen Lagen die Moleküle vertikal zur Oberfläche orientiert.

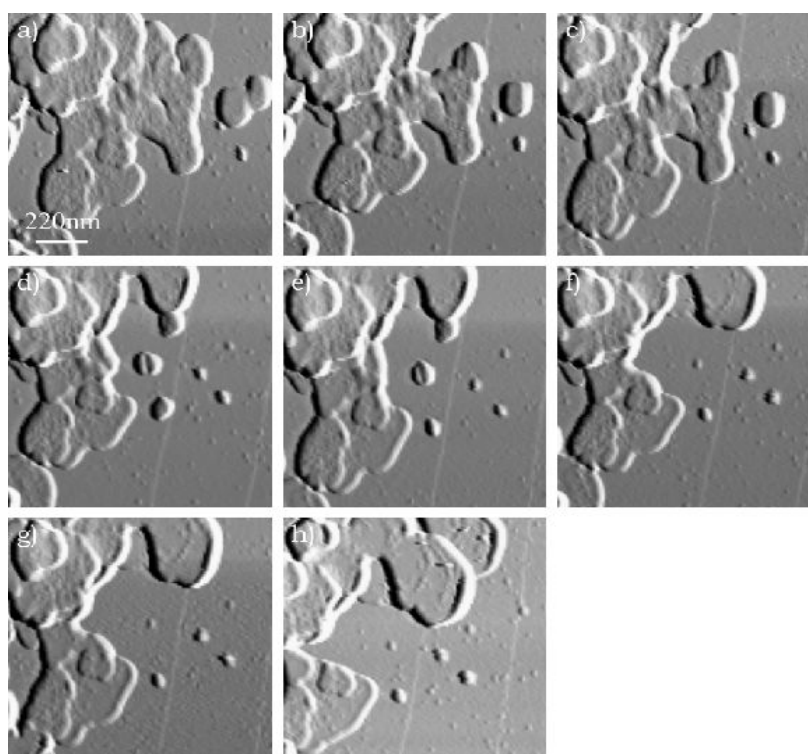


Abb. 5.58: AFM-Amplitudenbilder der Ostwald-Reifung von OC auf Graphit.

Liegt die Konzentration der Lösung zwischen $0,2$ und $0,4 \text{ mg/ml}$ Lösungsmittel, beobachtet man zusätzlich zum Inselwachstum noch das Wachstum von einzelnen Plättchen. Diese unterscheiden sich von den Clustern in Abb. 5.53 a) deutlich in ihrer Längsausdehnung. Die Kristalle, die man in Abb. 5.59 beobachten kann, sind deutlich orientiert und zwischen 300 nm und 800 nm lang. Die Höhe variiert mit der Zeit, die Strukturen wachsen, von $188 \text{ nm} \pm 8 \text{ nm}$ bei Beginn der Messung auf über $398 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$. Dies ist ebenfalls in Abb. 5.60 dargestellt. Die Teilbilder und deren entsprechende Höhenprofile a)-h) sind in einem Zeitrahmen von $\sim 290 \text{ Min.}$ aufgenommen worden. Teilbilder i)-k) entstammen einer anderen Serie, die 22 Std. später aufgenommen wurde und eine Zeitspanne von $\sim 180 \text{ Min.}$ beschreiben. Die Höhenprofile b), h) und j) zeigen deutlich ein zeitabhängiges vertikales Wachstum der Strukturen parallel zum Vorgang der Reifung der Inselstrukturen aus Abb. 5.57 und 5.58. An dieser Stelle kann man die bisherigen Ergebnisse wie folgt zusammenfassen: Die beobachteten Schichtstrukturen bilden sich vornehmlich bei gering konzentrierten Lösungen (Gehalt an OC $< 0,4 \text{ mg/ml}$). Die direkt auf der Graphit-Basalfläche aufliegenden Moleküle sind in einem Tiltwinkel von $\sim 55^\circ$ zur Oberfläche orientiert und sind als metastabile Phase anzusehen (Abb. 5.58)

Nach und nach schrumpfen diese Lagen zusammen, die Moleküle diffundieren aus dem

Verbund dieser kristallinen Vorstufe heraus und bilden stabile Lagen auf der Oberfläche (Abb. 5.57), die orientierte gerade Stufenkanten zeigen (Abb. 5.55).

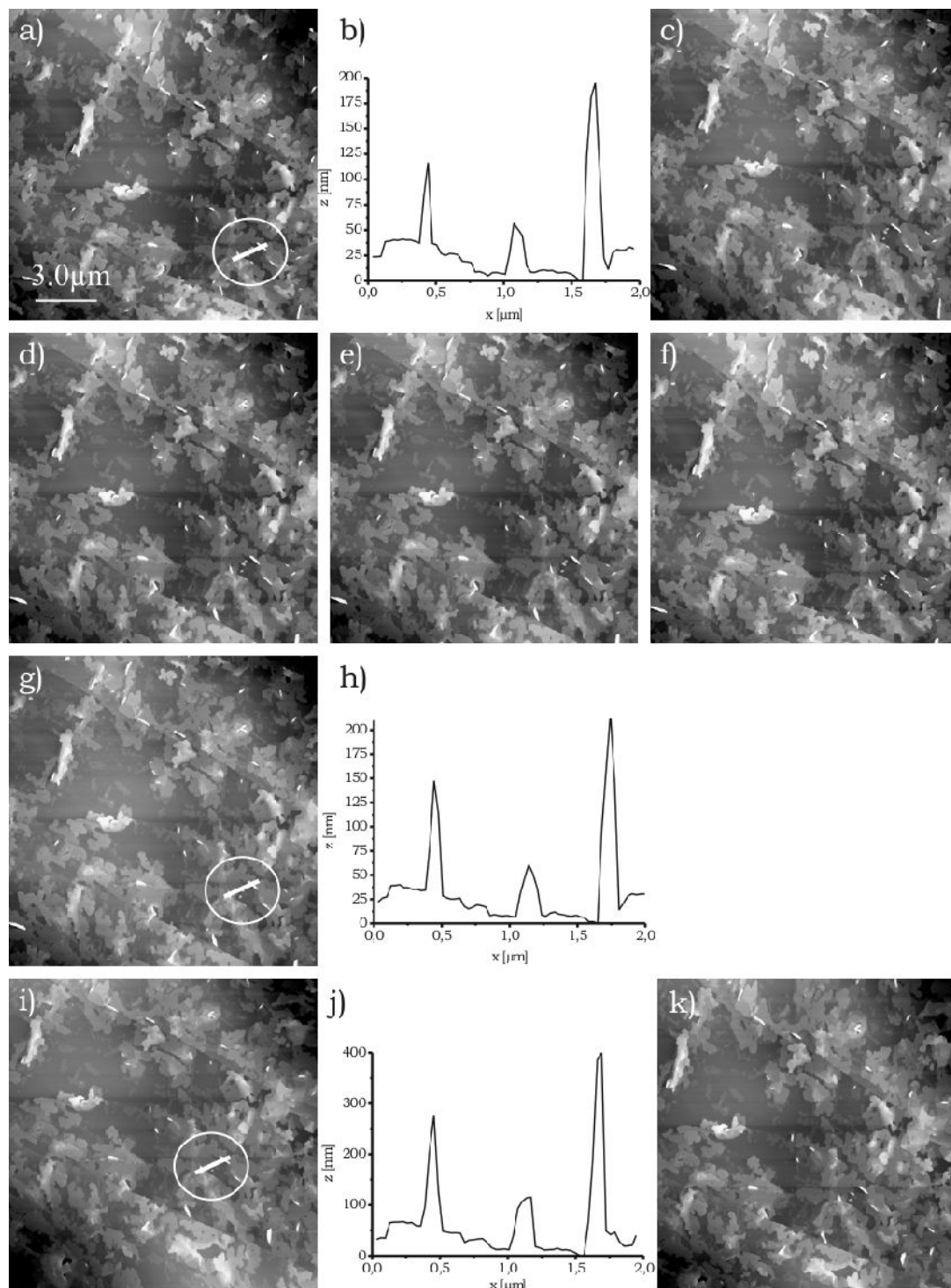


Abb. 5.59: AFM-zeitabhängige Serie des Wachstums von Schichten und Platelets. Die eingekreisten Bereiche der Bilder a), g), i) zeigen die Positionen der Linescans b), h), j).

Diese kristallinen Strukturen mit einer Stufenhöhe, die einer Moleküllänge entspricht, sind deutlich von einer Verarmungszone umschlossen. Auf diesen kristallinen Patches erfolgt auch ein Wachstum von Platelets. Diese Phase scheint im Reifungsprozess die thermodyna-

misch stabile Kristallform zu sein. Wie man in Abb. 5.60 erkennt, wachsen diese Platelets deutlich über längere Zeiträume von mehr als 24 Std. Weitere Beobachtungen, die im Rahmen dieser Untersuchungen gemacht wurden, zeigen Veränderungen der Oberflächenstrukturen über Zeiträume von bis zu 4 Tagen (parallele Präparation von gleichartigen Proben [Konzentration und Oberfläche] mit anschließenden Untersuchungen im Tagesrhythmus).

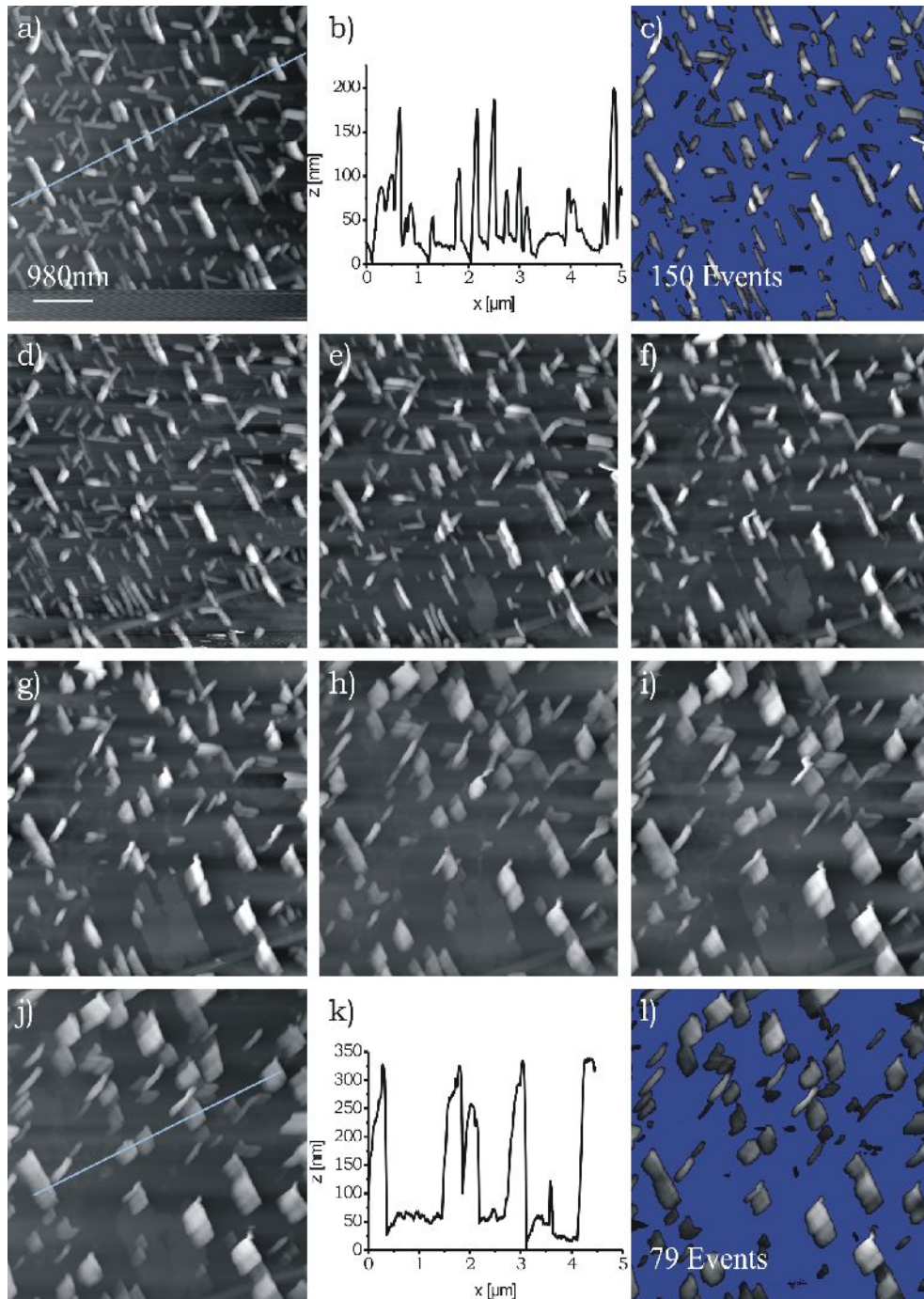


Abb. 5.60: Mit dem AFM beobachteter Reifungsprozesse von OC-Platelets auf HOPG. Die blauen Linie in a) und j) markieren die Positionen der Linescans b) und k).

Um ein erweitertes Verständnis zum Wachstum der Platelets zu erhalten, wurden Experi-

mente mit erhöhten Molekül-Konzentrationen auf der Oberfläche durchgeführt. Durch die erhöhte Masse auf der Oberfläche soll dem Plateletwachstum mehr Material zur Verfügung stehen, um dadurch vielleicht nicht nur die Höhe, sondern auch die Anzahl der Keime auf der Oberfläche zu erhöhen. Bisherige STM-Daten zeigten, dass auf der Graphitbasalfläche eine parallele Anordnung der Alkohol-Moleküle bevorzugt wird. Dieses Ergebnis steht nicht im Einklang mit den Ergebnissen der AFM-Messungen zum Inselwachstum. Hier werden Schichtstrukturen mit Stufenhöhen beobachtet, die einer Moleküllänge entsprechen. Dies spricht für eine, in Bezug auf die Oberfläche, vertikale Anordnung der Moleküle innerhalb der Schichten. Die monomolekularen oder bimolekularen Stufen konnten bislang bei den Platelets nicht beobachtet werden. Daher bedarf es an dieser Stelle einer genauen Betrachtung des Wachstumsprozesses der Platelets auf der HOPG-Oberfläche.

Abb. 5.60 zeigt eine Wachstumsserie von OC aus einer Chloroform-Lösung mit einem Gehalt an OC von 0,6 mg/ml. Die Serie umfasst einen Zeitraum von 270 Minuten. Die Veränderung bzw. die Verbreiterung der gescannten Strukturen ab Teilbild g) sind keine Wachstumseffekte, vielmehr ist zu diesem Zeitpunkt die Geschwindigkeit der Feedbackschleife des Regelkreises so langsam, dass die Strukturen teilweise verzerrt abgebildet oder aber auch zerstört werden können. Die Trägheit des Regelkreises lässt den z-Piezo an den steil ansteigenden bzw. abfallenden Flanken nicht schnell genug der Topographie folgen.

Zu Beginn der Messung erkennt man 150 Kristalle auf dem $4,9 \mu\text{m} \cdot 4,9 \mu\text{m}$ umfassenden Probenbereich [Abb. 5.60 c)-untergrundkorrigiert]. Die Höhen der Kristalle sind gestaffelt. Man erkennt Kristalle mit ca. 40 nm, 80 nm, 160 nm und 200 nm Höhe, andere Werte werden nicht beobachtet. Entsprechend der Höhenstaffelung existiert eine Längenstaffelung mit Kristallen der Längen ~ 250 nm (Typ A), 600 nm (Typ B) und > 800 nm (Typ C). Nach 38 Minuten [Bild d)] sind einige kleine Kristalle (A) bereits aufgelöst. Nach weiteren 38 Minuten sind fast alle Kristalle mit weniger als 250 nm lateraler Ausdehnung zerfallen. Für große Kristalle (B) bis zu 600 nm lateraler Ausdehnung ist die Verweildauer etwas größer. Erst nach 150 Minuten sind sie zerfallen. Gegen Ende der Phasenumwandlungen verbleiben noch 79 Kristalle auf der Oberfläche. Demnach ist die ursprüngliche Anzahl von Kristallen (150) in etwa halbiert. Die dabei frei werdende Masse diffundiert zu anderen stabilen Kristallen und führt dort zu weiterem Wachstum sowohl vertikal als auch parallel zur Oberfläche und damit zur Vergrößerung der Kristallbasis. Die Höhe der verbliebenen Kristalle (C) gegen Ende der Messung beträgt einheitlich etwa 325 nm. Bis zu diesem Zeitpunkt sind alle Kristalle unterhalb 180 nm Höhe verschwunden. Parallel zum Wachstum der Kristalle bilden sich auch Schichten aus. Dieses Lagenwachstum ist ab Teilbild e) deutlich in der unteren Bildhälfte (Mitte) zu erkennen. Diese Insel wächst, wie schon beobachtet, als Doppellage mit einer Stufenhöhe von 7,8 nm, wobei aber auch monomolekular hohe Stufen an den Wachstumsgrenzen ausgemacht werden können. Neben wachsenden Inseln können in Vergrößerungen der Teilbilder a) und g) noch weitere Inseln erkannt werden, die sich zwischen den Kristallen befinden, wie in Abb. 5.61 a) und b) gezeigt. Diese, im Gegensatz zu der bereits beschriebenen Insel, lösen sich aber auf. Die dabei frei werdende Masse adsorbiert an energetisch favorisierten Plätzen auf benachbarten, stabilen Kristallen. Die Teilbilder in Abb. 5.61 c) und d) zeigen einen der kritischen Keime auf der Oberfläche, der im Bild a) mit einem roten Kreis markiert ist.

Dieser Keim ist nach 70 Minuten zerfallen. So kann die Größe des Kristalls zu Beginn der Messung als ungefähres Maß zur Abschätzung der kritischen Keimgröße für kleine Kristalle

dienen. Das Volumen des Kristalls, Teilbild d) markierter Bereich, kann zu $0,0013 \mu\text{m}^3$ bestimmt werden. Für AFM-Messungen in diesen Dimensionen muss die Abbildung um den Radius der Spitze (10 nm Ø, 10° Öffnungswinkel) korrigiert werden (dunkler Saum um den Kristall in Bild 5.61 d)).

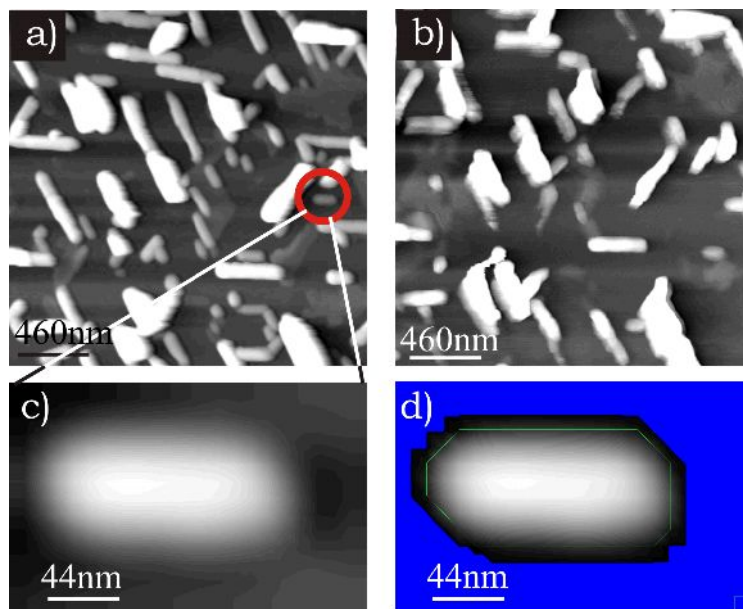


Abb. 5.61: AFM-Bilder zur Auflösung von metastabilen, kleinen Kristallen. AFM-Aufnahme der Beschichtung einer HOPG-Oberfläche mit OC aus Chloroform. Bilder a) und c) sind zu Beginn der Messungen entstanden, b) und d) nach 70 Minuten.

Entsprechend der kristallographischen Parameter der Einheitszelle für einen orthorhombischen OC-Kristall ergibt sich eine Anzahl von $170 \cdot 10^3$ Molekülen im Volumen kleiner Kristalle vom Typ A. Für die großen Kristalle Typ B ist diese Form der Berechnung auch durchgeführt worden und ergibt eine ungefähre maximale Grenze der Molekülanzahl von $400 \cdot 10^3$ Moleküle/Kristall für den Zerfall. Dieser Grenzwert der Molekülanzahl ist erstaunlich hoch und kann nicht als kritische Keimgröße definiert werden, vielmehr muss es sich um einen Prozess der Reifung handeln, der einen thermodynamisch instabilen Kristall zerfallen lässt.

Während kleine Kristalle unterhalb einer kritischen Molekülanzahl einem Auflösungsprozess unterliegen, wachsen einige Kristalle weiter. Dieser Wachstumsprozess kann auch mit Hilfe der AFM verfolgt werden und ist exemplarisch in Abb. 5.62 gezeigt. Die topographische AFM-Aufnahme zeigt einen Bereich von $2,3 \mu\text{m} \cdot 2,3 \mu\text{m}$ zu Beginn der Messungen. Die farbig markierten Bereiche entsprechen den Positionen der Höhenprofile über drei unterschiedliche Kristalle. Die korrespondierenden Höhenprofile sind in gleicher Farbe dargestellt. Zunächst erkennt man im grünen und roten Höhenprofil eine 60 nm hohe Kristallbasis, auf der eine weitere Schicht mit 20 nm Schichtdicke existiert. Für das gelbe Höhenprofil zeigt sich im Unterschied zum roten und grünen eine ca. 80 nm hohe Kristallbasis mit einer aufgewachsenen Lage von 40 nm Höhe. Wiederum fallen die gestaffelten Höhen der Kristallbasis und der aufgewachsenen Schicht auf. Die kleinste erkennbare Einheit ist die 20 nm hohe Stufe. Entsprechend wird für die Kristallhöhen ein Vielfaches dieser 20 nm Stufen beobachtet.

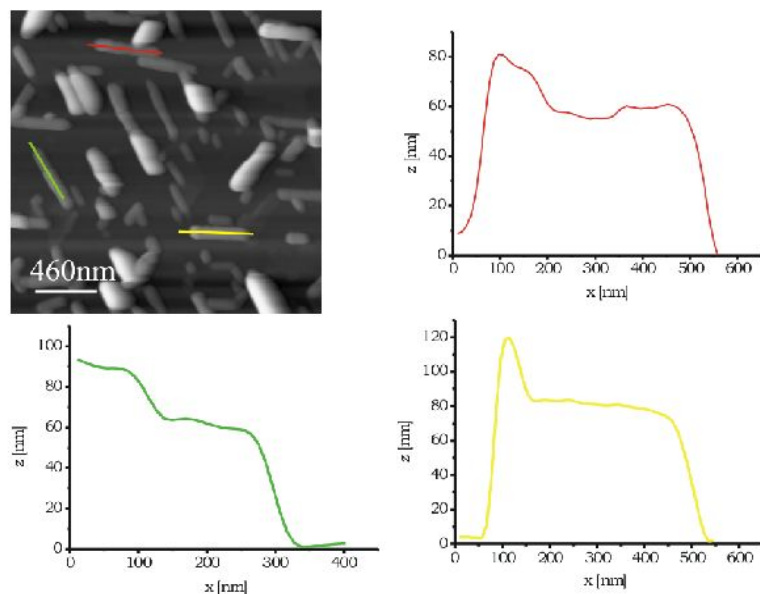


Abb. 5.62: AFM-Höhenprofile zur Aufklärung des Wachstumsmechanismus von Platelets Typ B.

Die Plateaus sind durch ~ 20 nm hohe Stufen gekennzeichnet, die im zeitlichen Verlauf der Messung über die Kristalloberfläche wandern. Das bedeutet, dass an diesen Stellen eine weitere Adsorption von Molekülen stattfindet. Demnach können die Stufenkanten der Schichten als Wachstumsfront bezeichnet werden. Diese Front wandert, beginnend an einem Ende eines Kristalls, über die Basis und es resultiert eine neue Lage. Dieses Lage für Lage-Wachstum ist über einen längeren Zeitraum von bis zu mehreren Tagen beobachtbar. Hier stellt sich die Frage, warum wachsen die Moleküle an sich nicht Lage für Lage, sondern es werden zunächst 20 nm hohe Keime gebildet, an denen dann das weitere Wachstum stattfindet. Für den Zerfall der Kristalle gilt dasselbe. Moleküle lösen sich aus dem Kristallverbund einer Stirnseite. Von hier an schrumpft der Kristall der Länge nach zusammen. Im Gegensatz zum Wachstumsprozess (Lagenwachstum) beginnt der Zerfall einer Facette der Stirnseiten von der untersten Lage bis zur obersten Lage über die gesamte Höhe der Kristalle.

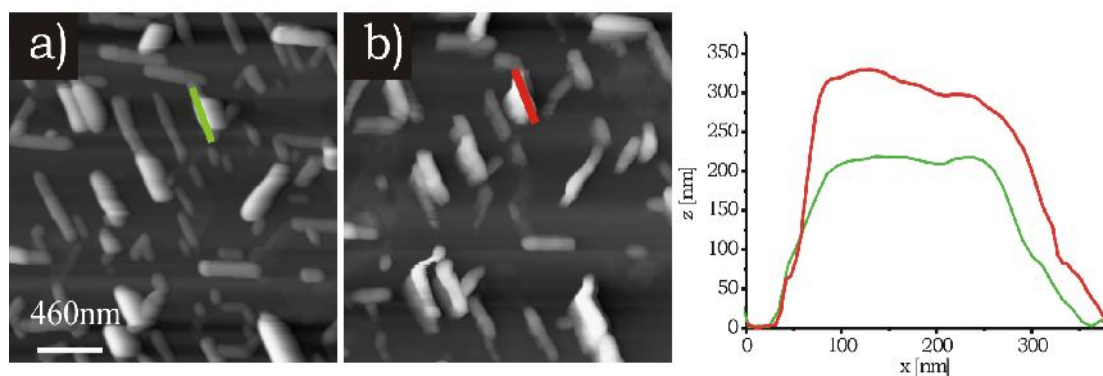


Abb. 5.63: AFM-Wachstumsserie der Platelets Typ C, $t=104$ Minuten (b).

Wie schon beschrieben, diffundieren die Moleküle nun zu bevorzugten Adsorptionsplätzen und die Kristalle, die bereits eine kritische Höhe überschritten haben, bleiben stabil und wachsen weiter. Dieser Sachverhalt ist in Abb. 5.63 nochmals im Detail gezeigt.

Interessanterweise können diese Zerfalls- und Wachstumsprozesse auf der makroskopi-

schen Ebene, aufgrund kinetischer Hemmung, mit der eigentlich recht langsamen AFM, im Vergleich zu spektroskopische Methoden, abgebildet werden.

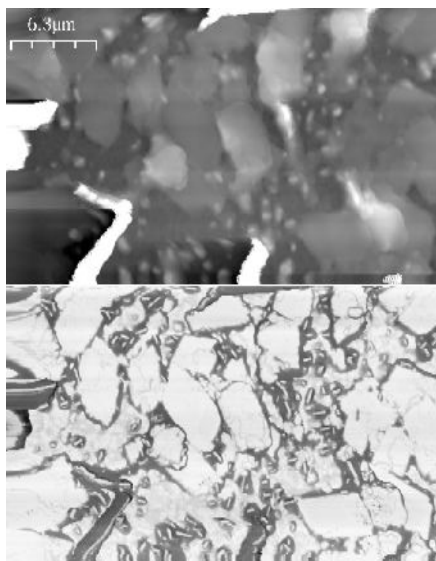


Abb. 5.64: AFM-Topographie- und Phasendaten der Verarmungszonen.

In Abb. 5.64 sind AFM-Topographie- und Phasendaten gezeigt, die während der Wachstumsphase der Platelets aufgenommen wurde. Die untere der beiden Abbildungen zeigt die Phaseninformation, die im Gegensatz zur topographischen Abbildung einen dunklen Saum um die Plättchen zeigt, obwohl im Topographiebild Schichten abgebildet sind, die die Plättchen umgeben. Diese Schichten haben einen maximalen Radius von ~ 260 nm, in dem die Plättchen zentrosymmetrisch angeordnet sind. Die Plättchen selber sind wiederum hell dargestellt. Die anderen, großen Inseln im Topographiebild sind deutlich heller abgebildet als die Bereiche um die Plättchen herum und deuten auf dieselbe kristalline Phase, wie die der Plättchen. Bislang wissen wir, dass die Plättchen eine thermodynamisch stabile Form der OC-Kristalle darstellen. Sie sind im Phasenbild hell abgebildet. Die dunkel abgebildeten Schichten zeigen daher andere physikalische Eigenschaften als die hell abgebildeten Bereiche der Probenoberfläche. Diese Beobachtung lässt auf eine metastabile Phase um die Platelets herum schließen, aus der Moleküle zu den Plättchen hin diffundieren können und dort das weitere Wachstum bestimmen. Die Phasengrenzen der dunkel abgebildeten Schichten beschreiben auch die gegen Ende des Wachstums sichtbaren Verarmungszonen. Wird dem System noch mehr Material aus einer Chloroform-Lösung mit einem OC-Gehalt von 1mg/ml zur Verfügung gestellt, wachsen die Platelets solange weiter, bis der Materialfluss erlischt. Die aus dem selbstähnlichen Wachstum resultierenden Strukturen können die 1 μm -Marke überschreiten (Abb. 5.65).

Die dicht gepackten Bereiche von Plättchen dekorieren nicht die ganze Oberfläche, die Verteilung ist bei Verwendung des „Drop Coatings“, wie schon beschrieben, nicht homogen. Die folgende Bilderserie beschreibt aber dennoch einen repräsentativen und reproduzierbaren Teil der Oberflächenbeschichtung. Zwischen den Plättchen der Abb. 5.65 sind keine direkt auf dem HOPG aufliegenden Schichten erkennbar. So kann man zum Wachstumsprozess keine Angaben machen, die sich durch Zerfall metastabiler Phasen und Reifung klären lassen. Als Hauptaussage dieser Bilderserie kann ein Wachstum der Platelets nach Verdunstung des Lösungsmittels von ca. 800 nm auf ca. 1000 nm festgestellt

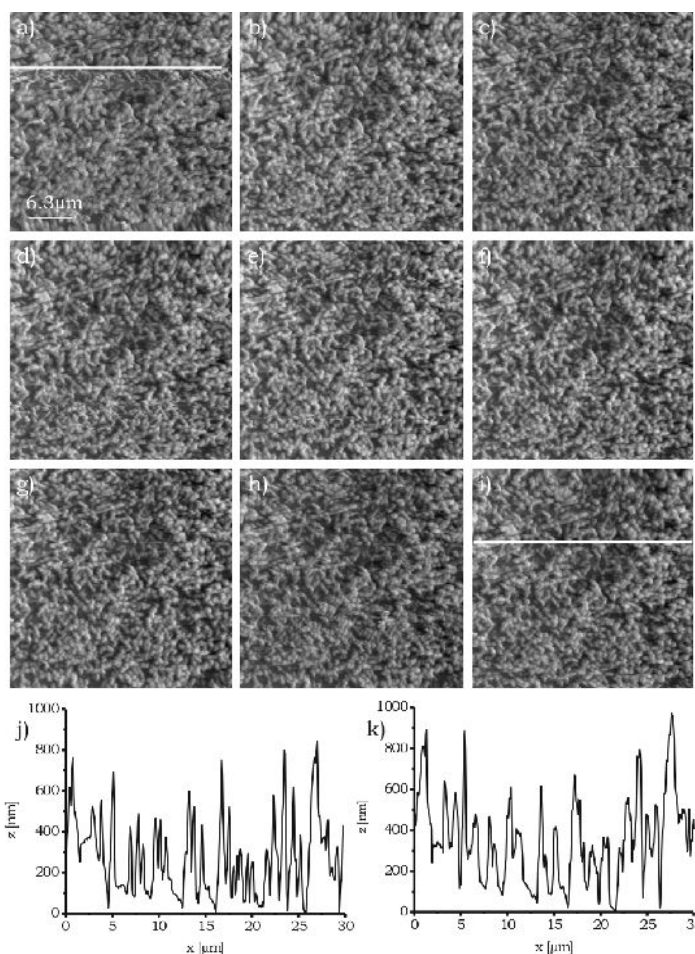


Abb. 5.65: AFM-Topographiedaten zum Platelet-Wachstum auf HOPG (Lösungsmittelkonzentration 1 mg/ml).

werden, wie es in den Höhenprofilen j) und k) der Teilbilder a) und i) (entlang der weißen Balken) gezeigt ist. Die finale Höhe stellte sich nach einem Zeitraum von etwa 480 Minuten ein. Nach dieser Zeit konnte keine weitere Veränderung des untersuchten Probenbereiches mehr festgestellt werden.

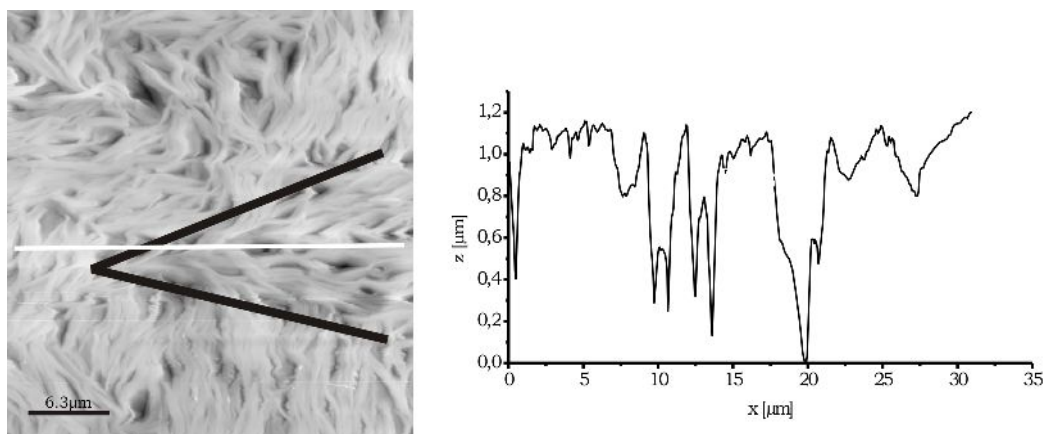


Abb. 5.66: AFM-Topographiedaten der "Drop coating"-Beschichtung einer HOPG-Oberfläche. 10 mg/ml.

Für OC-Konzentrationen von 10 mg/ml zeigt sich folgende Morphologie der Oberfläche (Abb. 5.66). In Ansätzen ist noch eine Domänenstruktur (schwarze Balken) der OC-Kristalle zu

erkennen. Die relativen Höhen im Höhenprofil (weißer Balken) zeigen Strukturhöhen von über $1,2\ \mu\text{m}$. Interessanterweise sind diese Strukturen analog zu denen der Schmelzexperimente, wie sie in Kapitel 5.1.5 und in Abb. 5.14 gezeigt sind.

5.4.1.2 Octacosan-1-ol aus Ethanol auf HOPG

Für die Untersuchungen des Systems OC aus Ethanol auf einer HOPG-Oberfläche wurden die gleichen Verfahren zur Probenpräparation angewandt wie bei den Experimenten zuvor aus Chloroform. Die Lösungen wurden in entsprechenden Konzentrationen angesetzt, um entsprechend der vorherigen Experimente vergleichbare Bedeckungen zu erzielen. Wie aus den Voruntersuchungen im Lichtmikroskop und mittels REM schon erkannt wurde, ist das Wachstum der Platelets auf der Graphitoberfläche aus ethanolischer Lösung nicht homogen flächendeckend. So zeigen sich auch hier in Abb. 5.67 schichtartige Strukturen auf der HOPG-Oberfläche mit orthorhombischen Strukturelementen.

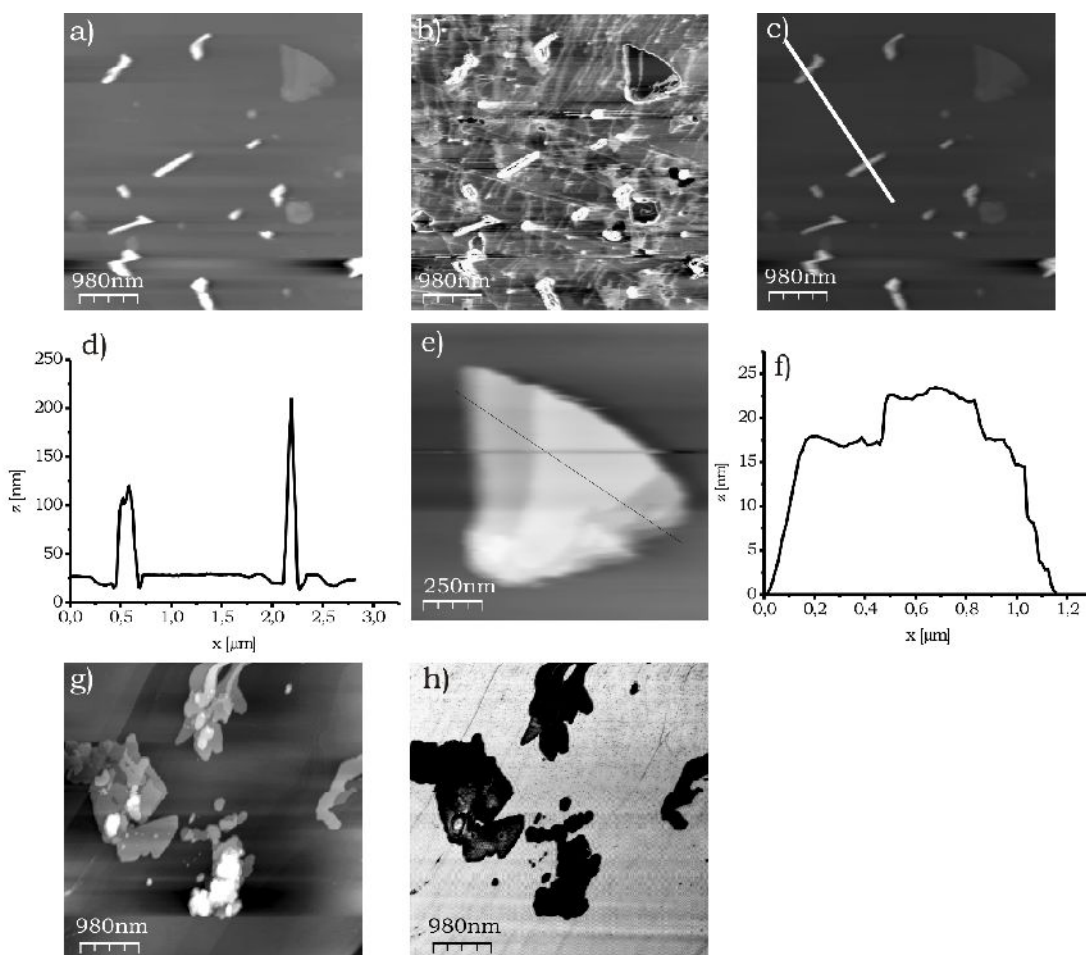


Abb. 5.67: AFM-Aufnahmen der Beschichtung von HOPG mit Octacosan-1-ol aus EtOH.

Die Verteilung der einzelnen Platelets erfolgt statistisch und aufgrund der zueinander parallelen Ausrichtung der Platelets kann der Wachstumsmechanismus als epitaktisch beschrieben werden. Ein einfacher Wachstumsmechanismus ist für dieses System schon anhand der Ergebnisse der Vorversuche auszuschließen, vielmehr muss ein Einfluss des Lösungs-

mittels maßgeblich an Nukleation und Wachstum beteiligt sein.

Abb. 5.67 zeigt eine Übersicht über die auf der HOPG-Oberfläche entstandenen Strukturen. Die Konzentrationsabhängigkeit der Morphologie konnte für die Experimente mit Ethanol als Lösungsmittel, in Analogie zum Chloroform, nicht reproduziert werden. Weder gelang es die Anzahl der Platelets noch deren laterale Ausdehnung durch vermehrte OC-Zugabe zu beeinflussen. Die beiden konkurrierenden Prozesse der epitaktischen Nukleation und der Schichtbildung während der langsamen Verdampfung des Lösungsmittels von der Oberfläche sind in situ untersucht worden. In den Teilbildern a) und b) der Abb. 5.67 ist ein repräsentativer Ausschnitt der Probenoberfläche nach der Verdunstung des Lösungsmittels gezeigt. Teilbild b) stellt die Phaseninformation der Topographiedaten aus a) dar. Man erkennt in beiden Darstellungen unterschiedliche Strukturen auf der Probenoberfläche. Zum einen sind es Plättchen, die zufällig verteilt sind, zum anderen erkennt man Schichtstrukturen mit trigonaler Symmetrie. Beide Strukturelemente werden im Phasenbild mit invertiertem Kontrast dargestellt. Dieses Verhalten deutet auf unterschiedliche physikalisch-chemische Umgebungen hin, die mit der Oberflächenenergie (Position der OH-Gruppen, mit der Packungsdichte und Ausrichtung der Moleküle in Bezug zum Cantilever) korreliert werden können. Neben diesen dominanten Strukturen erkennt man mit Schichten dekorierte HOPG-Terrassen. Hier fallen besonders meandernde Strukturen innerhalb der Schichten auf, die sich über den gesamten Bereich zwischen Inseln und Plättchen verteilen. Das Höhenprofil (d) über zwei Platelets zeigt Höhen von 120 nm und 220 nm. Wiederum sind die Stufenhöhen ein Vielfaches des „*Building Blocks*“ von 20 nm. Teilbilder e) und f) zeigen einen Teil der Schichtstruktur und ein Höhenprofil dieser Struktur. Die Basis der Insel ist etwa 16 nm hoch, auf ihr ist eine weitere Schicht mit $4,1 \text{ nm} \pm 0,15 \text{ nm}$ Stufenhöhe aufgewachsen. An der rechten Flanke des Höhenprofils erkennt man für den Bereich unterhalb 16 nm alternierende Einschnitte in etwa 4 nm-Schritten. Dies stellen, ergänzend zu der aufgewachsenen 4 nm hohen Schicht, ein weiteres Indiz für eine orthogonale Anordnung der Moleküle im Bezug auf die Substratoberfläche. Eine Unregelmäßigkeit fällt jedoch auf. Die Stufenhöhen sind systematisch etwa $0,35 \text{ nm} \pm 0,15 \text{ nm}$ zu hoch für ein OC-Molekül. Eine Erklärung kann das „*Surface freezing*“ der solvatisierten Oberflächenschicht sein. In Untersuchungen von Gang et al. [GAN00] konnte eine gleichmäßige Quellung einer n-Alkohol-Doppellage um 0,25 nm beobachtet werden, was durch Einlagerung von Wassermolekülen in die Schichtebene der OH-Gruppen erklärt werden kann. Infolge der Tatsache, dass für diese Experimente kein absolutiertes Ethanol, sondern wasserhaltiges 96%iges Ethanol verwendet und die Experimente unter Umgebungsbedingungen durchgeführt wurden, kann eine Wassereinlagerung in die Stapelfolge des Schichtkristalls nicht ausgeschlossen werden. Für Ethanol sind keine Koadsorptionsphänomene beschrieben und werden aufgrund der Moleküldimensionen auch nicht vermutet.

Die Teilbilder g) und h) beschreiben einen Bereich der Probenoberfläche, der vornehmlich mit Inseln dekoriert ist. Teilbild g) zeigt die topographischen Daten, h) die Phaseninformationen für den gescannten Bereich. Die Inseln zeigen eine rhombische Grundform, die für Alkane und Alkohole bereits diskutiert wurde. Da die Schichten im Phasenbild einen sehr deutlichen Kontrast zeigen, kann eine stabile und homogen gewachsene Phase angenommen werden. Die Phasenverschiebungen bei Abbildung der Strukturen auf den Inseln sind weniger ausgeprägt und zeigen die noch nicht im Kristallverbund angeordneten Moleküle in einer eher als amorph und metastabil zu definierenden Umgebung. Der Untergrund

erscheint sehr hell und unregelmäßige Strukturen sind angedeutet.

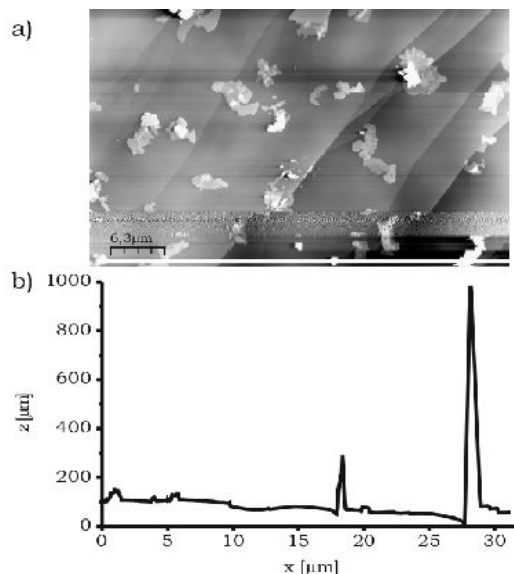


Abb. 5.68: AFM-Topographiedaten der Beschichtung von HOPG mit OC aus EtOH. Schichten und Plättchen.

Abb. 5.68 zeigt einen Probenausschnitt mit teilweise dekorierten Graphitstufen. Erneut dominiert Inselbildung. Hierbei ist auffällig, dass Inseln auch über Stufenkanten des Substrats hinweg gewachsen sind. Ein Höhenprofil am unteren Bildrand, durch einen weißen Balken angedeutet, zeigt zwei Platelets unterschiedlicher Höhe. Die kleinere Struktur ist etwa 220 nm hoch, die größere etwa 1000 nm. Für alle bisher gezeigten Bilder ist Inselwachstum die dominante Strukturvariante. Im Vergleich zu den Experimenten aus Chloroform zeigen sich kaum Kristallite unterhalb einer Höhe von 180 nm. Diese lösten sich im zeitlichen Verlauf der AFM-Messungen auf. Für Ethanol kann dieser Abbau der orthogonal zur Graphitoberfläche angeordneten Plättchen daher schon während des Wachstums und der Reifungsphase in Lösung vermutet werden, da in allen Messungen nach Verdampfung des Lösungsmittels keine instabilen Plättchen entdeckt werden konnten. Diese Beobachtung ist erklärbar, da sich wegen der langsamen Verdampfung des Ethanols erst gar keine metastabilen kleinen Kristalle bilden. Es konnten auch Strukturen gefunden werden, die bei weitem die magische Grenze von 180 nm überschritten haben, da im Vergleich zum Chloroform hier kein Abbruch des Wachstums aufgrund der zu schnellen Verdampfung des Lösungsmittels stattfindet. Vergleicht man die longitudinale Ausdehnung der Platelets mit deutlich über 1000 nm mit denen der durch Chloroformverdampfung entstandenen Platelets, so entstehen durch die hier beschriebene Präparationsmethode deutlich größere Strukturen.

Neben den wenigen Platelets auf der Oberfläche ist hauptsächlich Inselwachstum zu beobachten. Die Inseln verhalten sich wie jene anhand lichtmikroskopischer Aufnahmen beschriebenen Inseln von OC aus Chloroform auf Siliziumoxid (Abb. 5.30). Man kann eine hexagonale Grundform der Kristalle auch in Abb. 5.69 a), b), c) erkennen. Im Gegensatz zu den Versuchen aus Chloroform, findet hier ohne Lösungsmittel keine weitere Umwandlung einer hexagonalen Grundform in eine rhombische oder ein Unordnungs-Ordnungs-Übergang statt. Die schnelle Wachstumsrichtung parallel zur (010)-Facette ist hier durch Lösungsmittelmoleküle blockiert (Anbindung des Ethanols über Wasserstoffbrücken). Teil-

bild a) zeigt die topographischen Daten, b) ist das Topographiebild der Substratoberfläche, c) zeigt die Phasen-Informationen einer späteren Aufnahme (nach 3 Scans dieser Oberfläche). Im Phasenbild können zwei unterschiedliche chemische Umgebungen ausgemacht werden. Beide hexagonale Terrassen zeigen unterschiedlichen Kontrast und weisen dadurch unterschiedliche physikalisch-chemische Eigenschaften auf.

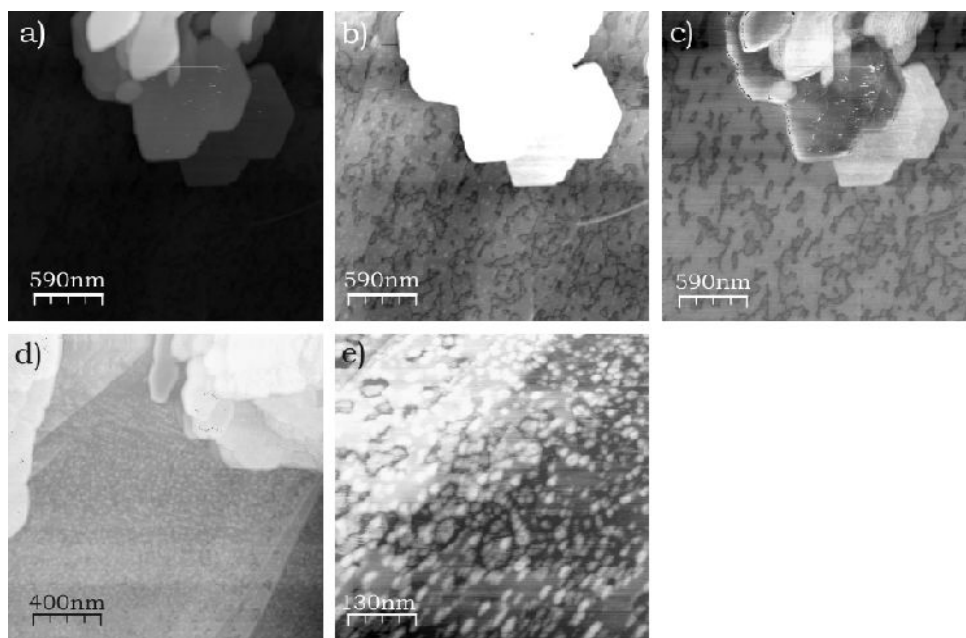


Abb. 5.69: AFM-Topographie- und Phasendaten zum Schichtwachstum von OC auf HOPG aus Ethanol.

Vermessungen der Plateaus zeigen Stufenhöhen von 4 nm (Höhenprofil ist nicht gezeigt), vor den Inseln zeigt sich ein nicht vollständig geschlossener Film. Die Filmstrukturen zeigen Charakteristika einer „Dewetting Layer“. Dewetting eines OC Films kann nicht erwartet werden, vielmehr kann aber eine Schicht aus Wasser auf Graphit (oder Ethanol) diese Monolagenstrukturen erzeugen. Ein indirekter Beweis für diese Behauptung ist die Veränderung der Morphologie während des Scannens. Die Gestalt von Schichtstrukturen und Platelets unterliegt keiner zeitlichen Veränderung, die des Films jedoch schon. Ein Grund für dieses Verhalten ist die Ausbildung einer Kapillarbrücke zwischen AFM-Sonde und Substratoberfläche, die während des Scannens die beobachtete Textur verändert.

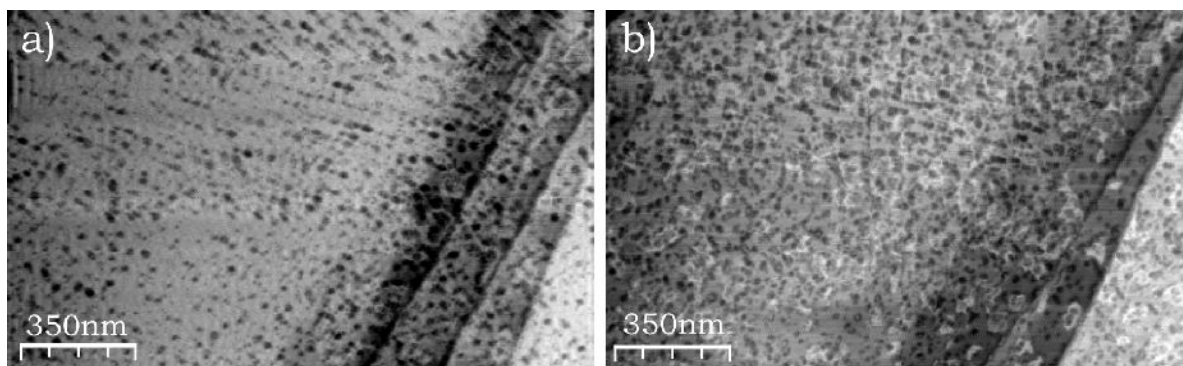


Abb. 5.70: AFM-Phasendaten zum Schichtwachstum von OC auf einer HOPG-Oberfläche aus Ethanol. Dewetting-Layer von Wasser auf HOPG.

Abb. 5.70 zeigt ein und denselben Probenausschnitt nach zwei kompletten Scans über die

Probe. Der Film in Teilbild a) ist im Vergleich zu Abb. 5.69 d) bis auf wenige Löcher geschlossen, zeigt aber nach einem weiteren Scan eine leicht differenzierte Gestalt. Der Film erscheint aufgerissen und nach weiteren AFM-Aufnahmen erscheint eine „Dewetting-Layer“ wie in Abb. 5.70 b). Ein Höhenprofil über diesen Bereich des Films zeigt eine Korrugation von bis zu $3,4 \text{ nm} \pm 0,13 \text{ nm}$ (Abb. 5.71). An diesen Stellen werden durch Ethanol oder Wasser solvatisierte Molekülknäuel auf der Oberfläche angenommen, die zu kleinen Clustern aggregieren.

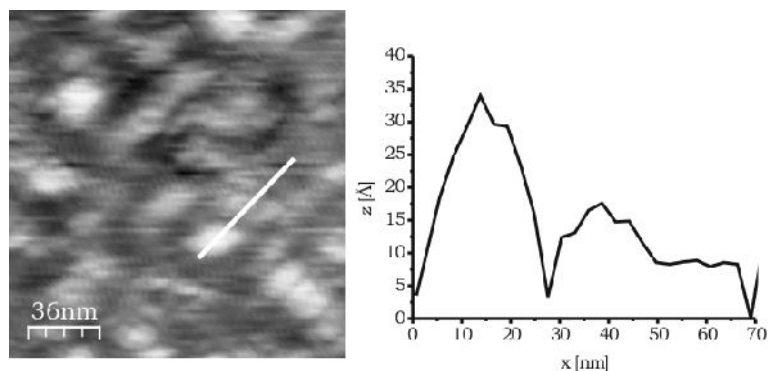


Abb. 5.71: AFM-Phasendaten zum Schichtwachstum von OC auf einer HOPG-Oberfläche aus Ethanol. Betrachtung irregulär angeordnete Molekülknäuel.

Die AFM-Aufnahmen erweitern die durch lichtmikroskopische Messungen gewonnenen Daten. Wie schon mit der recht einfachen Methode der Lichtmikroskopie festgestellt wurde, lösen sich die Kristalle unterhalb einer kritischen Höhe über dem Substrat schon in Lösung auf. Die verbliebenen großen Platelets wurden wie erwartet vorgefunden und konnten untersucht werden. Als koexistente Phase sind Inselstrukturen entdeckt worden, die keinen epitaktischen Bezug zum Substrat aufweisen.

5.4.1.3 Octacosan-1-ol aus Phenylheptan auf HOPG

Wie schon durch die lichtmikroskopischen Messungen angedeutet, muss für Strukturen, die aus Phenylheptan-Lösung entstehen, eine Kokristallisation mit dem Lösungsmittel angenommen werden. Die dadurch veränderten physikalischen Eigenschaften der Festkörper sind ein Ausschlusskriterium für die weitere Verwendung dieses Lösungsmittels. Dennoch soll eine AFM-Messung Hinweise auf die Zusammensetzung der Kristalle auf der HOPG-Oberfläche liefern. Abb. 5.72 zeigt eine Übersicht über die nach der Beschichtung existenten Strukturen inklusive der Höhenprofile (weiße Balken). Neben hohen Platelets, mit Ausdehnungen von bis zu 700 nm (Teilbild a), sind Bereiche mit Inseln und Clustern vorhanden (Teilbild b), deren Höhe zwischen $3,5 \text{ nm} \pm 0,32 \text{ nm}$ und $23 \text{ nm} \pm 2,3 \text{ nm}$ variiert. Als weitere Phase kann eine rhombische Insel beobachtet werden (Teilbild c). Ihre Gesamthöhe beträgt weniger als $18 \text{ nm} \pm 1,4 \text{ nm}$.

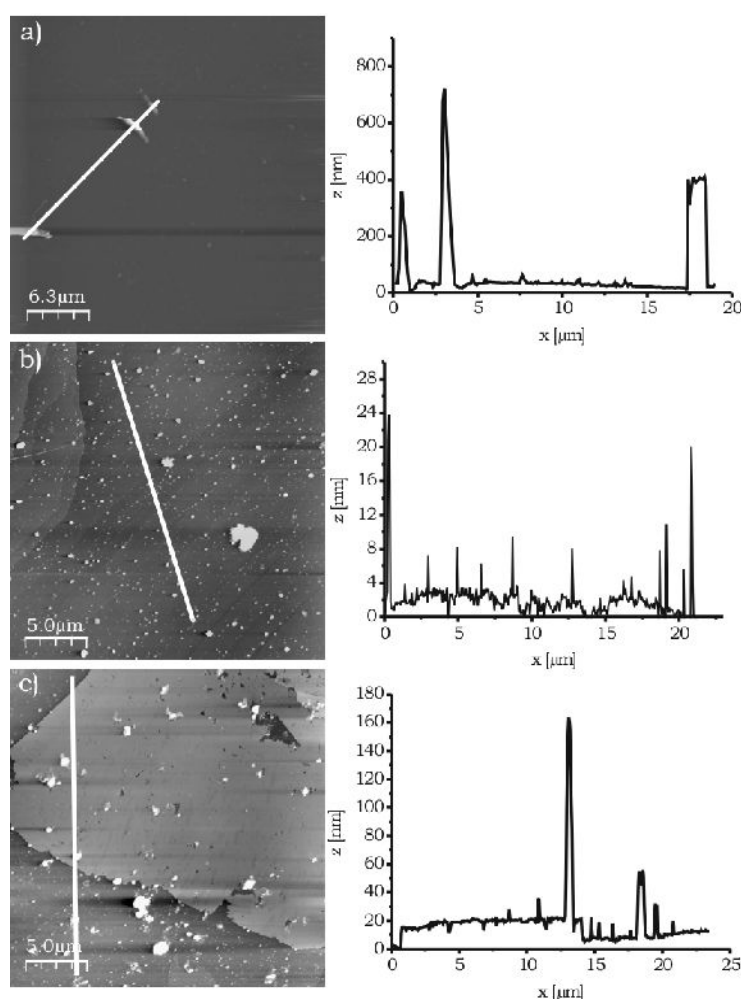


Abb. 5.72: AFM-Aufnahmen der Beschichtung einer HOPG-Oberfläche mit OC aus Phenylheptan.

In Abb. 5.73 ist eine repräsentative Zusammenstellung vorkommender Strukturen auf der Graphitoberfläche nach Verdampfung des Lösungsmittels gezeigt. Neben Platelets mit über 270 nm Höhe [a]] erkennt man kleine Cluster auf der Graphitoberfläche (Teilbild b). Die Cluster können bis zu 23 nm hoch werden. Inseln um die Cluster herum zeigen Korrugationen von bis zu $7,3 \text{ nm} \pm 0,3 \text{ nm}$ [b]]. Die Anordnung der Inseln erfolgt hauptsächlich um

Stufenkanten herum, hier kommt es zu größeren zweidimensionalen Aggregaten. Dieser Beobachtung folgend kann eine Entnetzung der Oberfläche nicht ausgeschlossen werden. Dies bedeutet, das Zusammenwachsen der Inseln ist kein Effekt, der alleine auf Ostwald-Reifung basiert, sondern auch durch „Dewetting“ der Lösung auf der Graphitoberfläche hervorgerufen wird.

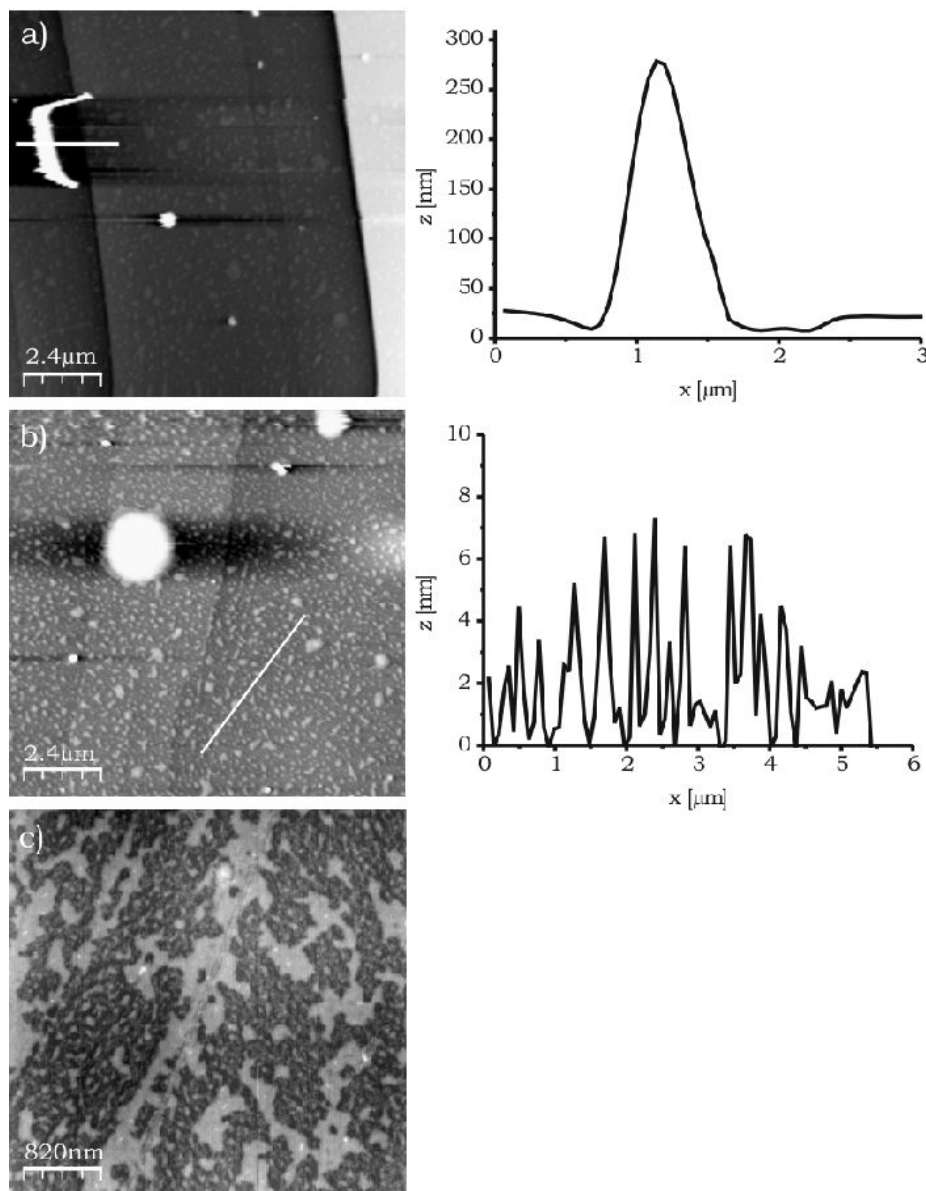


Abb. 5.73: AFM-Detail-Aufnahmen der Beschichtung einer HOPG-Oberfläche mit OC aus Phenylheptan. Vergrößerungen aus 5.72 a) bis c).

Auf der anscheinend freien HOPG-Oberfläche werden bei genauerer Betrachtung noch weitere Strukturen ausgemacht, die wesentlich kleiner als die bisher beschriebenen Strukturen sind. Sie werden als molekulare Knäuel beschrieben und dekorieren die rein optisch unbedeckten Bereiche der Probenoberfläche (Abb. 5.74).

Diese Strukturbereiche sind maximal $1,05 \text{ nm} \pm 0,1 \text{ nm}$ hoch und bestehen aus sehr kleinen rundlichen Inseln. Dazwischen sind immer wieder kleine Cluster existent, die eine maximale vertikale Ausdehnung von $2,2 \text{ nm} \pm 0,2 \text{ nm}$ aufzeigen. Hierbei kann es sich um

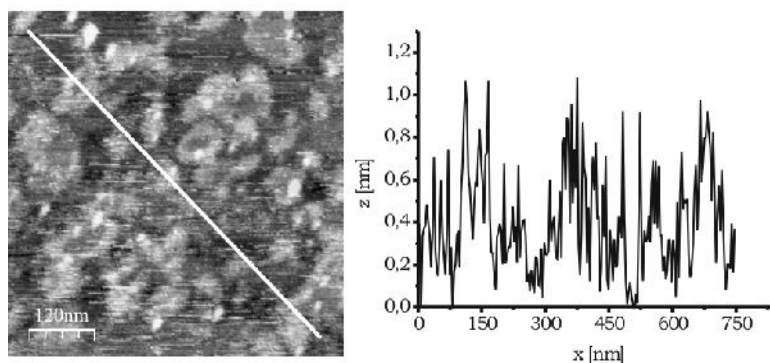


Abb. 5.74: AFM-Detail-Aufnahmen der Beschichtung einer HOPG-Oberfläche mit OC aus Phenylheptan. Beobachtung molekularer Knäuel.

kleine solvatisierte Molekülaggregate handeln, die immobilisiert auf der Oberfläche aufliegen. Die untersuchten Strukturen zeigen keinerlei zeitlich abhängigen Strukturveränderungen. Sehr wahrscheinlich ist hier, wie schon beim „Coating“ aus ethanolischer Lösung, dass die Prozesse der Nukleation und des Wachstums innerhalb eines zeitlichen Rahmens der Verdampfung des Lösungsmittels abgeschlossen sind. Weitere Reifungsprozesse konnten in Abwesenheit eines Lösungsmittelfilms nicht beobachtet werden. Zu den in Lösung gewachsenen Strukturen zählt auch der schon mehrfach beschriebene Rhombus, der nochmals in Abb. 5.75 groß zu sehen ist. Die lateralen Dimensionen dieser rhombischen Insel überschreiten den maximalen, lateralen Auslenkungsbereich des Scanners von 32 μm . Wie schon mehrfach beobachtet ist die Oberfläche dieser Insel nicht homogen, sondern wird durch Defekte in Form kleiner Vertiefungen charakterisiert.

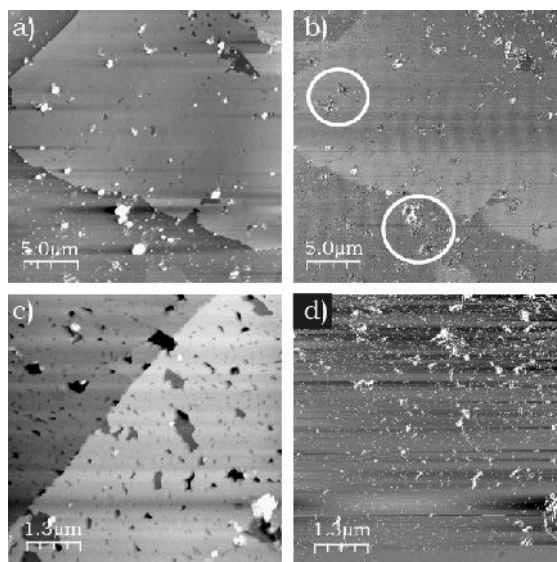


Abb. 5.75: AFM-Detail-Aufnahmen der Beschichtung einer HOPG-Oberfläche mit OC aus Phenylheptan. Betrachtung unterschiedlicher Phasenkontraste der Cluster.

Die Stufenkanten der Vertiefungen zeigen eine Vorzugsorientierung, die parallel zu den Stufenkanten des Rhombus verlaufen (Teilbilder a und c). Ebenfalls zeigen einige Defekte eine Vorzugsorientierung, parallel zu den Kristallfacetten. An ihnen wird der durchweg kristalline Charakter dieser Struktur zu diesem Zeitpunkt nochmals verdeutlicht. Die Kristallisation in Phenylheptan als Lösungsmittel erfolgt vollständig in-situ und nicht noch zusätzlich durch Oberflächendiffusion nach der Verdampfung des Lösungsmittels. Dies wird von

wiederholten Messungen gestützt, die zeitabhängige Veränderungen der Probenoberfläche nach Verdampfung des Phenylheptans nicht feststellen lassen. Dennoch scheinen einzelne Bereiche, die in Form von kleinen Clustern vorliegen, einen anderen Abbildungscontrast im Phasenbild zu zeigen als der Rest der Oberfläche. In Teilbild b) sind diese unterschiedlich kontrastierten Cluster gezeigt (weiße Kreise). Über die molekulare Struktur dieser Cluster kann zu diesem Zeitpunkt keine Aussage gemacht werden. Die Phasenverschiebungen in Teilbild d) zeigen im Vergleich zum Topographiebild c) kaum Kontrastunterschiede, mit Ausnahme der schon erwähnten Cluster. Ansonsten wird für den Rhombus sowie dessen Umgebung eine homogen kristallisierte Schicht angenommen. Höhenprofile einzelner Terrassen des Rhombus zeigen Stufenhöhen zwischen 4 nm und 5 nm (Abb. 5.76 b). Wie durch die LM-Untersuchungen schon festgestellt wurde, scheint es zur Kokristallisation der Lösungsmittelmoleküle und dem OC zu kommen.

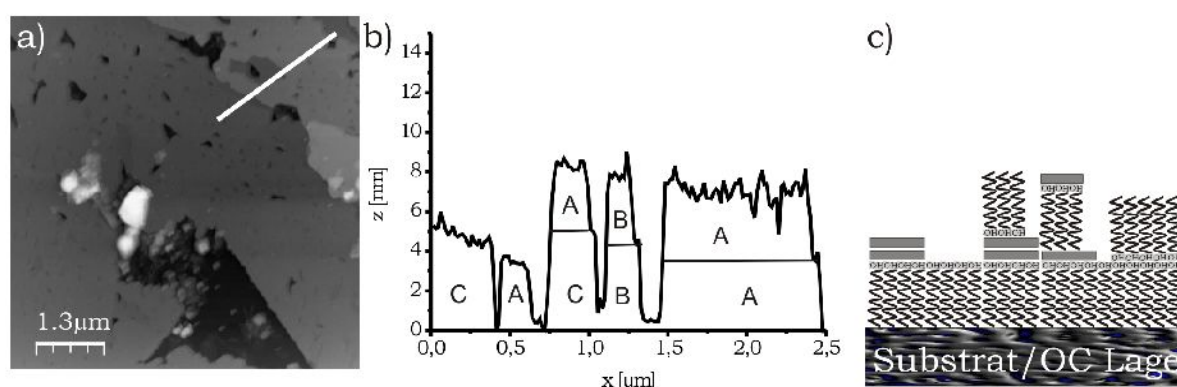


Abb. 5.76: AFM-Detail-Aufnahmen der Beschichtung einer HOPG-Oberfläche mit OC aus Phenylheptan. Bestimmung der molekularen Zusammensetzung der Schichten.

Mit Hilfe der Abbildung 5.76 und dem korrespondierenden Höhenprofil in Teilbild b) kann eine mögliche Stapelfolge vorgeschlagen werden [c]). Die Fläche unter dem Linescan ist in einzelne Abschnitte gegliedert. Diese Abschnitte entsprechen stabilen Schichten mit abweichenden vertikalen Dimensionen. Schicht A entspricht reinem Octacosan-1-ol in vertikaler Orientierung zur Oberfläche ($3,75 \text{ nm} \pm 0,2 \text{ nm}$). Schicht B kann mit $4,37 \text{ nm} \pm 0,2 \text{ nm}$ einer Schicht vertikal ausgerichteter Octacosan-1-ol-Moleküle + X zugeordnet werden. X bedeutet eine Differenz zur Länge des reinen Alkohols von etwa $0,62 \text{ nm} \pm 0,2 \text{ nm}$. Innerhalb der Fehlergrenzen könnte dies einer Schicht horizontal ausgerichteter Phenylheptan-Moleküle entsprechen. Die Dimensionen des Phenylheptans sind in etwa: Länge = $1,37 \text{ nm}$, Höhe = $0,42 - 0,46 \text{ nm}$ je nach Verkipfung des Phenylrestes. Diese Werte stehen in Einklang mit den gemessenen Schichtdicken. Für Schicht C ergibt sich eine Stufenhöhe von $5,01 \text{ nm} \pm 0,26 \text{ nm}$. Hier können durchaus 2 Lagen horizontal adsorbierter Lösungsmittelmoleküle angenommen werden. Diese Ergebnisse zeigen keine Übereinstimmung mit den STM-Daten. Hier zeigte sich keine Koadsorption des Lösungsmittels innerhalb der einzelnen OC-Schichten, auch in der Stapelfolge, parallel zur (010) Ebene des Kristalls, sind ebenfalls keine Lösungsmittelmoleküle vorhanden. Doch zwischen den Schichten vertikal angeordneter Moleküle befinden sich bis zu zwei Monolagen Lösungsmittelmoleküle, deren aliphatische Reste orthogonal zu den Kohlenstoffketten des OC angeordnet sind. Die Terminierung der OC-Schichten ist, ob aliphatisch oder OH-funktionalisiert, im Rahmen dieser Ergebnisse nicht bestimmbar.

5.4.1.4 Zusammenfassung der AFM-Messungen auf HOPG

Die AFM-Messungen an der OC bedeckten HOPG-Oberfläche aus unterschiedlichen Lösungsmitteln zeigen ein Vielfalt an Phasen, die einerseits mit einem Substrateinfluss, andererseits mit den Volumeneigenschaften der Paraffine korreliert werden können. Man muss sich auch der Tatsache bewusst sein, dass die Kristalle in Lösung auf Oberflächen wachsen, wie es durch die lichtmikroskopischen Messungen beschrieben wurde. Mittels AFM konnte die anschließende Änderung der Morphologie erfasst und dokumentiert werden. Für die Messungen aus Chloroform werden folgende Aussagen gemacht:

Die Oberfläche des HOPG bietet langkettigen Alkoholen über van-der-Waals- Wechselwirkungen der aliphatischen Gruppe mit den Kohlenstoffeinheiten des Graphitgitters (mit zur Oberfläche parallel angeordnetem Kohlenstoffrückgrad) die Möglichkeit der heteroepitaktischen Nukleation. Bei Raumtemperatur resultieren anisotrope, thermodynamisch stabile Einheiten, die entsprechend der zweidimensionalen Punktsymmetrie der HOPG-Oberfläche angeordnet sind.

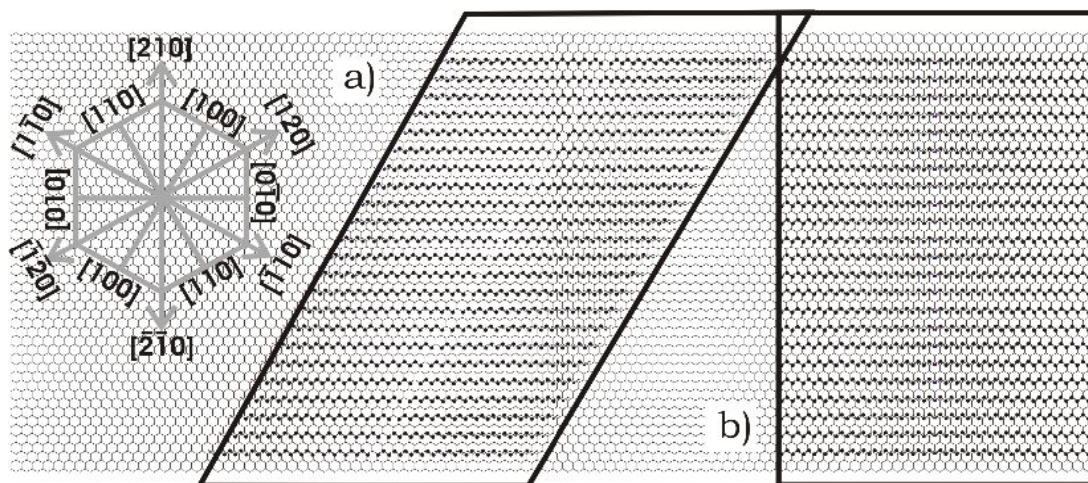


Abb. 5.77: Mögliche molekulare Anordnung von OC auf HOPG. Monoklin a) oder orthorhombisch b).

Die Molekülanordnung innerhalb der epitaktisch nukleierten Kristalle (Platelets oder Plättchen) erfolgt parallel zur HOPG-Oberfläche. Die Moleküle liegen mit größtmöglicher Wechselwirkungsfläche auf dem Graphitgitter auf und ordnen sich entsprechend den Ergebnissen der STM-Messungen, in Wasserstoffbrücken vernetzten Doppelreihen an. Die Anordnung der Moleküle in beiden Fällen, die monokline und die orthorhombische Struktur, auf der Graphitoberfläche, erfolgt entlang der $\{100\}$ Richtungen, wie in Abb. 5.77 gezeigt. Die auf dieser Monolage aufwachsenden Kristalle sind entsprechend der Morphologie der freien, orthorhombischen Kristalle (Abb. 5.78) entlang der Symmetrie des Substrates orientiert. Leunissen et al. [Leunissen04] zeigten, dass die longitudinale Ausrichtung der Kristalle von Dotriacontan und Tritriacontan auf HOPG parallel zu den $\{210\}$ -Richtungen des Substrats verläuft. Mit diesem Wissen, dass die Moleküle parallel zu den $\{210\}$ -Richtungen des HOPG angeordnet sind, erschließt sich die Stapelfolge der Moleküle im Kristallgitter parallel zur $\{100\}$ -Ebene. Diese Tatsache schließt direkt eine monokline Anordnung der Moleküle im Kristall aus, da hier die longitudinale Ausrichtung der Kristalle parallel zu den $\{100\}$ Richtungen des Substrats verlaufen müsste.

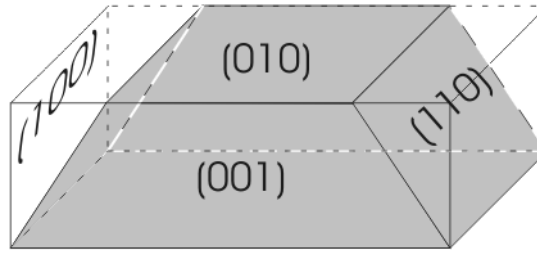


Abb. 5.78: Morphologie eines OC Kristalls.

Elektronenbeugungsexperimente [ENS06] zeigten, ergänzend zu den bislang gemachten Aussagen, ebenfalls eine orthorhombische Elementarzelle für OC in Reinform als auch auf nativen und artifiziellen Oberflächen. Die Ausdehnung parallel zur (100)-Ebene ist für die untersuchten Kristalle einheitlich und kann nur durch vorkommende Koinzidenzen mit dem Substratgitter erklärt werden. Die Anzahl der symmetrisch äquivalenten Orientierung der epitaktisch gewachsenen Kristalle auf der HOPG-Oberfläche richtet sich nach der zweidimensionalen Punktgruppe der Substratoberfläche bzw. der Kontaktfläche. Die Symmetrieparameter der zweidimensionalen Punktgruppe der Substratoberfläche ist gegeben durch:

$$S_{sub} = S_{s,1} = E, S_{s,2}, S_{s,3}, \dots, S_{s,m} \quad \text{mit } E \text{ als Einheitsoperator.}$$

Für die Kontaktfläche des Kristalls ist die zweidimensionale Punktgruppe definiert als:

$$S_{kris} = S_{k,1} = E, S_{k,2}, S_{k,3}, \dots, S_{k,m}$$

Anhand dieser Symmetrieparameter kann gezeigt werden, dass die Anzahl der möglichen Überstrukturdomänen gegeben ist durch:

$$n = \frac{N(S_{sub})}{N(S_{sub} \cap S_{kris})}$$

In dieser Gleichung ist $N(S)$ die Anzahl der Elemente aus S , wobei $S_{sub} \cap S_{kris}$ die Schnittmenge der Symmetriegruppen beschreibt. Wenden wir diese Formulierung nun auf das System Octacosan-1-ol auf der (0001)-HOPG-Oberfläche an. Die 2D-Punktgruppe der (0001)-Fläche ist 6mm und entsprechend $N(S_{sub}) = 12$. Die Raumgruppe der orthorhombischen Octacosan-1-ol-Einheitszelle ist Pbcm und eine entsprechende Punktgruppe mmm. Die zweidimensionale Punktgruppe der (010)-Kontaktfläche ist demnach 2mm und $N(S_{sub}) = 4$. Da die c- und a-Achse des Kristalls mit zwei parallelen Spiegelebenen in 6mm angeordnet sind, ist $N(S_{sub} \cap S_{kris}) = 4$. Eingesetzt ermittelt sich die effektive Anzahl an möglichen Kristallorientierungen zu 3, was auch beobachtet werden kann.

Für das Wachstum in Lösung kann ein Stranski-Krastanov-Wachstumsmodus angenommen werden. Die zweidimensionalen orthorhombischen Strukturelemente zeigen {110} Facetten, rhombische und metastabile hexagonale Strukturen werden beobachtet. Im Vergleich zu den {010} Facetten beschreiben die {110} Facetten die stabilere Grenzfläche aber langsame Wachstumsrichtung, und durch weitere Adsorption an den {010} Facetten wandeln sich die hexagonalen Strukturen um und es entstehen Rhomben.

Es bleibt noch zu klären, wie die Kohlenstoffrückgrade der Moleküle auf der HOPG-Basalfäche orientiert sind. Dazu kann man folgende Modellvorstellung mit den bislang erhaltenen AFM-Daten korrelieren. Es ist festgestellt worden, dass die (100)- und dementsprechend die (-100)-Facetten am Wachstumsprozess der Kristalle beteiligt sind. An diesen, scheinbar

energetisch ungünstigen Positionen kommt es zum Abbau der metastabilen Kristalle (siehe auch Abb. 5.61). Den Stabilitätsunterschied kann man sich mit einfachen geometrischen Annahmen verdeutlichen. Für die Orientierung der Moleküle können, wie schon erwähnt, zwei Möglichkeiten vorgeschlagen werden. Einmal die parallele Anordnung der Ebene des Kohlenstoffrückgrads a) und die dazu senkrechte Orientierung b) zur HOPG-Oberfläche, wie bereits in Abb. 5.3 gezeigt. Da das Molekül senkrecht zur Ebene des Kohlenstoffrückgrads einen größeren Raum beansprucht als parallel dazu (Tetraederwinkel der Kohlenstoffkette, „Zickzack“-Anordnung), sind dementsprechend auch die Kontaktflächen unterschiedlich groß. Der Betrag der van-der-Waals-Wechselwirkungsenergie vom Molekül zur HOPG-Oberfläche hängt direkt von der Größe der zur Verfügung stehenden Kontaktflächen ab. Daher wird die parallele Anordnung an der Grenzfläche bevorzugt sein, wie es schon während der STM-Messungen beobachtet wurde.

Für die Kristalle konnten „magische Größen“ definiert werden. Unterhalb einer Höhe von 180 nm lösen sich die Kristalle im Beobachtungszeitraum auf. Diese Kristalltypen werden als metastabile Einheit beschrieben. Neben ihnen koexistieren thermodynamisch stabile Kristalle, die, begünstigt durch den Auflösungsprozess und die dadurch frei werdende Masse, weiter wachsen. Während des Wachstumsprozesses der stabilen Kristalle können „building Blocks“ beobachtet werden. Diese zeigen sich in 20 nm hohen Wachstumsfronten auf der (010)-Ebene. Auf molekularer Basis sind diese Fronten mehr als 40 Moleküllagen hoch. Aus nicht erkennbaren Gründen sind diese 20 nm hohen Fronten stabile Einheiten. Ob Koinzidenzen im Alkangitter diese Stabilisierung verursachen, konnte im Zuge dieser Arbeit nicht geklärt werden.

Neben der bislang besprochenen epitaktisch nukleierten Phase ist noch ein weiterer Strukturtyp koexistent. Dieser ist charakterisiert durch ausgeprägtes Lagenwachstum. Für die Schichten wird eine vertikale Anordnung der Moleküle zur Oberfläche angenommen. Dies kann aus den Terrassenhöhen abgelesen werden. Sie zeigen entweder monomolekular $3,9 \text{ nm} \pm 0,2 \text{ nm}$ oder bimolekular $7,9 \text{ nm} \pm 0,3 \text{ nm}$ große Abstände, wie es für das Amphiphil Octacosan-1-ol in vertikaler Orientierung erwartet werden kann. Innerhalb der Schichtstrukturen kann wiederum eine metastabile Phase und eine thermodynamisch stabile Phase differenziert werden. Dieses Verhalten kann nicht nur durch Ostwald-Reifung beschrieben werden, da auch große Terrassen einer scheinbaren Phasenumwandlung unterliegen. Diese unterschiedliche Anordnung der Moleküle in Bezug zur Oberfläche kann unter Berücksichtigung der Wechselwirkungsenergien an der Grenzfläche erklärt werden.

Für die Graphitoberfläche sollte eine homogene Verteilung parallel zur Oberfläche orientierter Moleküle angenommen werden (vergl. STM). Da dies aber offensichtlich nicht der Fall ist, müssen andere Annahmen gemacht werden. Es kann zu einer Umorientierung der Moleküle kommen, wenn der Substrateinfluss vernachlässigbar klein wird [MO04]. Dies würde die Entstehung einzelner Bereiche, in Lagen angeordneter, mit orthogonal zur Oberfläche orientierter Ebene des Kohlenstoffrückgrades, erklären. Die Aktivierungsbarriere für diesen Vorgang ist offensichtlich sehr niedrig und es reicht völlig aus, dass einige wenige Moleküle umklappen, denn die schnelle Wachstumsrichtung der Kristalle und kristallinen Schichten befände sich dann in der Schichtebene, entsprechend parallel zur (010)-Ebene der orthorhombischen Struktur für Alkane. Interessanterweise können im Phasenbild der Abb. 5.64 innerhalb der Schichten rhombische Strukturen ausgemacht werden, wie es für Alkane im allgemeinen bekannt ist. Diese Rauten sind die thermodynamisch stabilen Strukturen der

Alkane in Schichtsystemen. Wir kennen die Anordnung und Orientierungen der Moleküle in diesen für Alkane typischen Strukturen, die sich mit den gemessenen Schichthöhen beweisen lässt.

Eine weitere Annahme, zur Bestätigung der vertikalen Orientierung der Moleküle innerhalb der Schichten, kann die Adsorption von Wasser, ab einer relativen Luftfeuchtigkeit > 50 % in Form von Inseln auf den präparierten Oberflächen, sein [SED00], [SUZ05]. Aufgrund der veränderten Grenzflächenenergie wird das OC-Molekül mit der hydrophilen Kopfgruppe an die Wasserschicht adsorbieren, der hydrophobe Rest wird sich nicht auf der Wasserschicht anordnen, sondern aufgerichtet von dieser fort zeigen. Die zusätzliche Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert diese vertikal zur Oberfläche orientierten Moleküle und Schichten können entlang der schnellen Wachstumsrichtung entstehen.

Gegen Ende dieser Diskussion der Ergebnisse der Adsorption von OC auf der Basalfläche des Graphits kann eine Stabilitätsreihe der einzelnen beobachteten Phasen erstellt werden (Abb. 5.79). Diese Stabilitätsreihe basiert auf folgenden Fakten:

Platelets kommen in zwei unterschiedlichen Gruppen vor. Die Gruppe der Typ 1-Kristalle löst sich nach Wachstum aus Lösung und nach Verdampfung des Lösungsmittels zugunsten sowohl größerer Platelets (Typ 2) als auch stabiler Schichten auf. Dieser Vorgang ist über mehrere Tage zu beobachten. Typ 2-Platelets und Typ 2-Schichten stellen die thermodynamisch stabile Form der OC Kristalle dar. Schichten vom Typ 1 zerfallen zugunsten der Bildung von Platelets des Typs 2, Verarmungszonen um die Platelets herum sind erkennbar. Gleichzeitig entstehen aus diesem Material auch Schichten des Typs 2. Die Auflösung der Typ 1-Schichten ist ein schneller Prozess und ist binnen weniger Stunden abgeschlossen. Die Bildung von Schichten des Typs 2 und Platelets des Typs 2 finden simultan statt, wobei die meisten Moleküle zur Bildung von Platelets des Typs 2 verbraucht werden. Die Schichten des Typs 2 wachsen in geringerem Umfang. Dies kann durch vorhandene Wasserinseln ausgelöst werden, nachdem die Wasserschicht vollständig von OC bedeckt ist, wird die freie HOPG-Oberfläche dekoriert. Zu diesem Zeitpunkt können sich die Moleküle alternativ parallel zur Oberfläche orientieren und den Nukleus für neues Plateletwachstum bilden. Anhand dieser Ausführungen kann folgende Stabilitätsreihe aufgestellt werden:

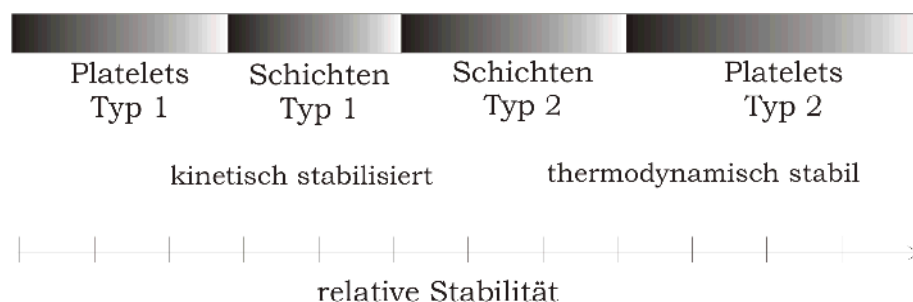


Abb. 5.79: Darstellung koexistenter Phasen von Octacosan-1-ol auf HOPG.

Die Ergebnisse für die Systeme OC in Ethanol und OC in Phenylheptan als Lösungsmittel zeigen kaum Mobilität der Moleküle auf der Oberfläche von HOPG nach vollständiger Verdampfung des Lösungsmittels. Strukturelemente, die in Lösung entstanden sind, bleiben im zeitlichen Ablauf unverändert auf der Probenoberfläche. Zum einen bedeutet diese Beobachtung, dass der Hauptteil der Masse OC in Lösung auf der Oberfläche des HOPG adsorbiert ist. Dies ist auch nicht weiter erstaunlich, so ist die Verdampfungsdauer dieser beiden

Lösungsmittel, im Vergleich zum Chloroform, für das Ethanol etwa 10 mal und für das Phenylheptan etwa 120 mal so lange. Zum anderen kann die Oberflächendiffusion der Moleküle durch das Vorhandensein von Ethanol oder Phenylheptan in einer Solvathülle nach makroskopisch vollständiger Verdunstung nicht in der Art aktiviert sein, wie es für das Chloroform der Fall ist. Großflächige Veränderungen der Strukturen unter Ausheilung von Defekten konnten für beide Lösungsmittel nicht beobachtet werden. Im Falle des Ethanols konnte gezeigt werden, dass phasenreine kristalline Strukturen entstanden sind, die neben einem Plateletwachstum auch ein ausgeprägtes Lagenwachstum aufweisen. Dieses Lagenwachstum wurde in geringerem Ausmaß für die Adsorption von OC aus Chloroform auf HOPG auch beobachtet. Die Vermutung, dass Wasser einen großen Einfluss auf die Orientierung der Moleküle im oberflächennahen Grenzbereich ausüben kann, wird mit den Messungen aus ethanolischer Lösung bestätigt. Der Wassergehalt im Ethanol ist deutlich höher als die Oberflächenkonzentration von Wasser auf frisch präpariertem HOPG. Im Fall der bevorzugten Dekoration der HOPG-Oberfläche mit Wassermolekülen entstehen Inseln aus vertikal zur Oberfläche orientierten Molekülen. Ein anderes Szenario könnte die Nukleation von OC in Lösung sein. Im Falle der Aggregation von molekularen Schichten können diese über Wassermoleküle durchaus in einer sehr stabilen Wasserstoffbrückenbindung miteinander verbunden sein und auf die Oberfläche absinken. Die Größe dieser Aggregate dürfte die Anzahl von einigen hundert Molekülen nicht überschreiten. Größere Aggregate würden trotz Wachstum und Aggregation erkannt werden. Kleine Aggregate können auf der HOPG-Oberfläche durchaus beobachtet werden (vergl. Auch Abb. 5.71), die sich in Schichten zusammenlagern und so ein epitaktischer Bezug zum Substrat für die weitere Adsorption von Molekülen ausgeschlossen werden kann. Aus den AFM Abbildungen (Abb. 5.68) erkennt man aber, dass die Adsorption dieser Cluster auf der Oberfläche ein reversibler Prozess zu sein scheint. Strukturen, die aus einem Plateletwachstum resultieren, d.h. im Fall paralleler Ausrichtung des Kohlenstoffrückgrads und Adsorption auf Graphit, sind von kleinen, agglomerierten Clustern umgeben. Scheinbar diffundieren diese Cluster solange über die Oberfläche, bis ein Defekt erreicht wird, dort zerfallen sie und die freiwerdenden Moleküle lagern sich irreversibel in Schichten an. Die Wahrscheinlichkeit für diesen Prozess scheint sehr hoch zu sein, da mehr als 50% der zur Verfügung stehenden Masse an OC in Form von Schichten auf der HOPG-Oberfläche adsorbiert. Eine durch Wasser ausgelöste Clusterung der Moleküle ist wahrscheinlich und erhärtet gleichzeitig das Vorkommen von Wasserschichten zwischen den Moleküllagen. Die beobachtete Aufweitung der Schichtabstände um $\sim 0,2$ nm ist charakteristisch für Wasser. Eine Ethanol-Adsorption kann bei Raumtemperatur ausgeschlossen werden.

Für die Probenpräparation aus Phenylheptan kann deutlich eine Vergrößerung der Schichtabstände gemessen werden. Diese Abstände sind nicht konsistent und können 2-4 Lagen von horizontal zur Oberfläche orientierten Phenylheptan-Molekülen zugeordnet werden. Die AFM-Messungen bestätigen diese Annahme, die auch schon während der lichtmikroskopischen Untersuchungen vermutet wurde (siehe auch Abb. 5.28). Nach den Probenpräparationen sind sowohl Platelets, als auch Filme auf der Graphit-Oberfläche zu beobachten. Die Strukturen sind sämtlich in situ nukleiert und gewachsen und zeigen den Habitus typischer Paraffin-Kristalle. Nach vollständiger Verdampfung des Lösungsmittels ist keine weitere Diffusion oder Ausheilen von Defekten zu beobachten. Auffällig sind kleine clusterartige Strukturen ähnlich derer aus Ethanol gewachsenen Cluster. Die Annahme eines Wasser-

films ist für die Präparation aus Phenylheptan auf HOPG genau so richtig, wie für die zuvor beschriebenen Experimente. Dennoch muss hier die Koadsorption von Phenylheptan und OC innerhalb oder an der Grenzfläche der Cluster eine Rolle spielen. Micellare Strukturen sind vorstellbar, konnten bislang aber nicht nachgewiesen werden (siehe auch Anhang A.2).

5.4.2 Octacosan-1-ol auf Siliziumoxid

5.4.2.1 Octacosan-1-ol aus Chloroform auf Siliziumoxidoberflächen

Für die in dieser Arbeit vorgestellten Beschichtungen auf SiO_x wurden nass oxidierte Siliziumwafer verwendet. Aufgrund der minimalen Korrugation von polierten Siliziumwafern wird dieses Substrat häufig für AFM-Experimente verwendet. In Analogie zu den Beschichtungen der HOPG-Oberfläche wurden dieselben Lösungen verwendet, um den Zusammenhang von Konzentration und Oberflächenmorphologie herstellen zu können. Doch zeigt sich vorerst kein struktureller Zusammenhang zwischen Konzentration der Lösung und den auf der Si-Oberfläche entstandenen Strukturen. Die AFM-Messungen zeigen für eine Konzentrationen unterhalb von 1 mg/ml ein und denselben Strukturtyp. Die beobachteten, konzentrationsunabhängigen Strukturen und das Wachstum können als selbstähnlich bezeichnet werden. Für die Adsorption von OC auf Silizium ist das Amphiphil, bzw. das Kohlenstoffrückgrad der Moleküle orthogonal zur Siliziumoxidoberfläche ausgerichtet. Die Alkoholfunktion kann mit den Oxid/Hydroxid-Gruppen auf der oxidierten Siliziumoberfläche wechselwirken und es bilden sich starke Wasserstoffbrücken. Inselbildung dominiert die beschichtete Oberfläche.

Abb. 5.80 zeigt einen repräsentativen Überblick über die mit OC beschichtete Siliziumoxidoberfläche nach „Drop Coating“ aus Chloroform. Lösungskonzentration: 0,4 mg/ml. Man erkennt zufällig angeordnete Inseln. Die Teilbilder in Abb. 5.80 von a)-f) zeigen die Veränderung der Oberflächenmorphologie innerhalb von 231 Minuten. Die folgenden Teilbilder g)-j) zeigen die Probenoberfläche nach einer Wartezeit unter Schutzgasatmosphäre von 16 Stunden und deren zeitliche Entwicklung innerhalb weiterer 260 Min.

Die Bilder k) und l) sind wiederum nach einer Wartezeit von ca. 19 Std. entstanden und zeigen keinerlei Veränderung der Oberflächenmorphologie innerhalb des Beobachtungszeitraums. Der Reifungsprozess ist zu diesem Zeitpunkt abgeschlossen. Die ganze Serie der zeitabhängigen Veränderung der Oberflächenmorphologie der OC-Schichten zeigt auf den ersten Blick keine deutlichen Veränderungen der Strukturen wie im Falle der Beschichtung von HOPG aus Chloroform.

In Abb. 5.81 sind zwei repräsentative Teilbereiche der Oberflächenstrukturen vergrößert dargestellt. Die Teilbilder a)-c) zeigen die Reifung einer Inselstruktur innerhalb eines Zeitraums von 43 Std. und 30 Min. Für die Teilbilder d)-f) gilt die gleiche Zeitspanne.

In beiden Serien ist deutlich die zeitabhängige Veränderung der Inselstrukturen zu erkennen. Die Inseln unterliegen einem Reifungsprozess, wobei Filme auf substratnahen Terrassen augenscheinlich verschwinden. Diese sogenannten Verarmungszonen um Inseln herum sind in Teilbild c) sehr deutlich zu erkennen und verteilen sich gleichförmig um die Insel.

Die markierten Bereiche sind für n-Alkohole typische Strukturelemente, die durch Wachstum aus Lösung entstanden sind. Die Rhomben sind in Grundzügen zu erahnen (Teilbilder a) und d) mit weißen Kreisen markiert) und verändern ihre Form mit der Zeit. Die geraden, entlang der {110} Hauptsymmetrierichtungen des Alkanitters ausgerichteten, Stufenkanten werden durch Adsorption weiterer Moleküle irregulär und zeigen gegen Ende des Reifungsprozesses keinerlei Symmetriebezug zu den Alkanvolumenstrukturen, die in Kapitel 3) beschrieben wurden.

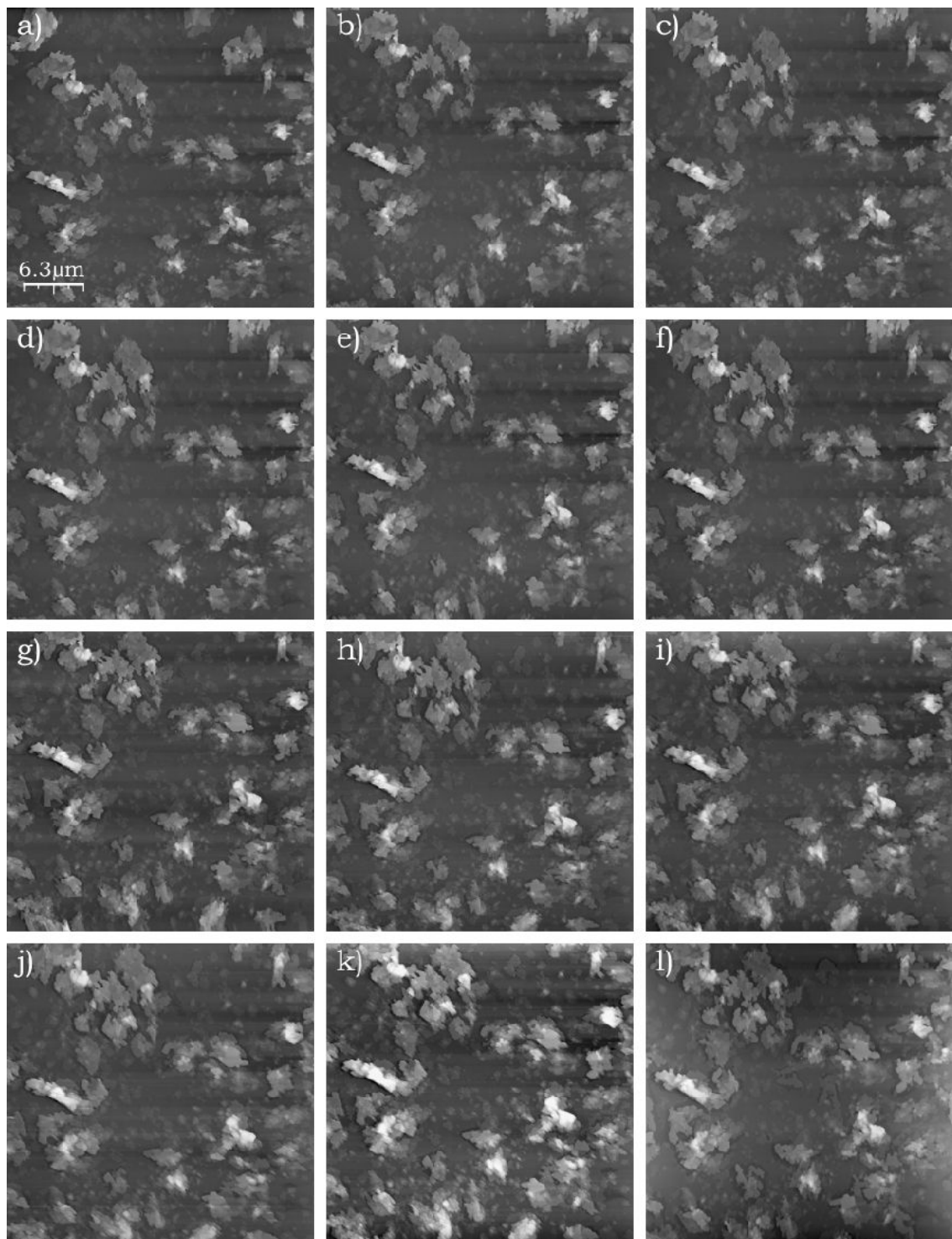


Abb. 5.80: AFM-Topographiedaten der Beschichtung einer oxidierten Siliziumoberfläche mit OC aus Chloroform. Dokumentation der Reifungsprozesse über einen Zeitraum von mehr als 40 Stunden.

Die Vermessung der Schichthöhen zeigt erneut monomolekular ($3,8 \text{ nm} \pm 0,2 \text{ nm}$) und bimolekular ($7,7 \text{ nm} \pm 0,28 \text{ nm}$) hohe Stufen (Abb. 5.82 b). Dies wird als Beweis für die vertikale Anordnung der Moleküle in diesen Schichten angesehen. Die Aufnahme entstammt einer Serie von Bildern, die während des Reifungsprozesses gemacht wurden. Dieser Bereich der Probenoberfläche beschreibt somit nicht das direkte Wachstum aus Lösung, sondern

vielmehr die Reifung der Strukturen durch Oberflächendiffusion der OC-Moleküle.

Die Stufenhöhen jedoch sind repräsentativ für sämtliche OC Schichten auf der Siliziumoxidoberfläche und es macht keinen Unterschied, ob sie in-oder ex-situ entstanden sind.

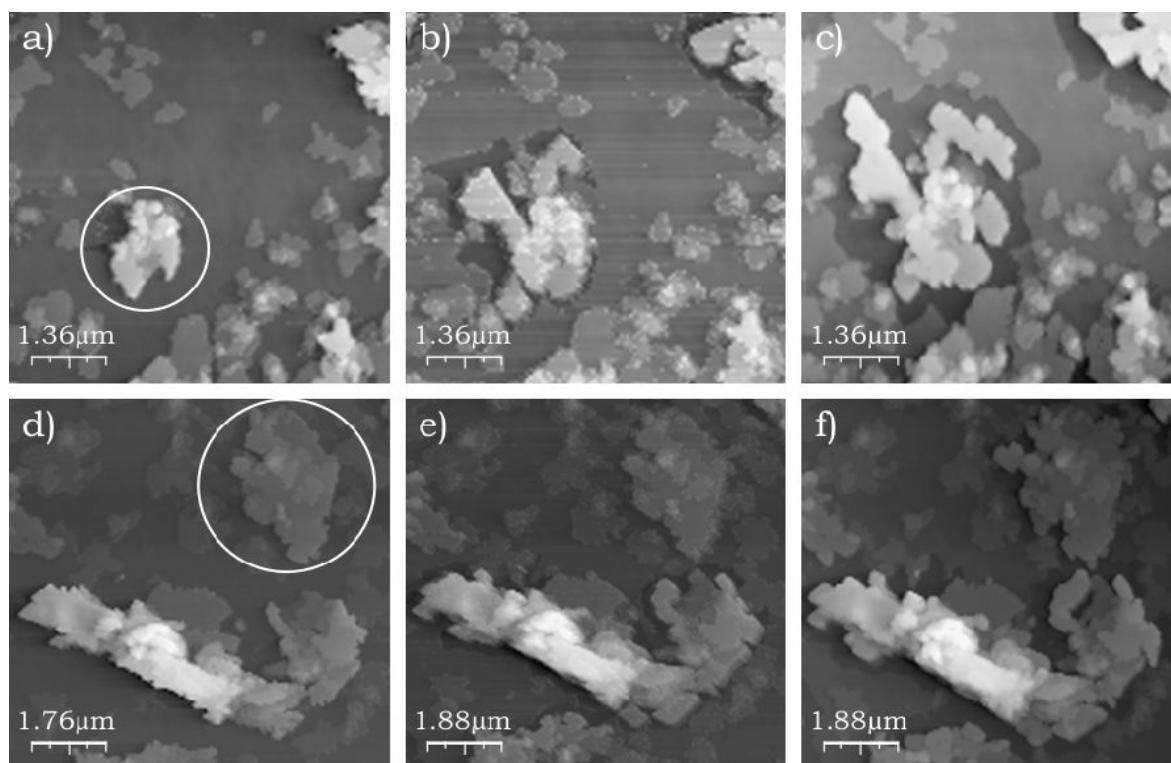


Abb. 5.81: AFM-Topographiedaten. Ausschnittsvergrößerungen der Abb. 5.80.

Bei genauer Betrachtung der Abb. 5.82 fallen Bereiche auf den Terrassen auf, die nicht homogen koalesziert sind. Defekte in Form von rundlichen Vertiefungen und Gräben können innerhalb der Lagen erkannt werden. Diese Defekte sind minimal korrigiert und etwa $0,3 \text{ nm} \pm 0,1 \text{ nm}$ bis $0,5 \text{ nm} \pm 0,1 \text{ nm}$ tief. Der Stabilität der Schichten an Luft ist für diese Probenoberfläche nicht einheitlich. Vielmehr sind Defekte in Form von verkippten Molekülen vorstellbar, analog zur monoklinen Anordnung von Alkanen. Diese Defekte heilen im weiteren Verlauf der Messungen aus, solange Reifungsprozesse und Inkorporation von Molekülen in diese Lagen stattfinden.

Interessanterweise befinden sich kurz nach der Verdunstung des Lösungsmittels rhombische Strukturen auf der Oberfläche. Durch Reifungsprozesse und weitere Adsorption von Molekülen kann bald keine orientierte Stufenkante festgestellt werden, vielmehr erscheinen die Stufenkanten irregulär ausgebuchtet. Die Phasenbilder der Abb. 5.83 zeigen die Rhomben der Paraffinstruktur sehr deutlich, auch wenn die Topographiedaten keinerlei Kristallfacetten erkennen lassen. In Bild 5.83 a) ist die Topographie der Adsorbatschicht direkt nach Verdampfung des Lösungsmittels gezeigt. Im zeitlichen Verlauf folgen die Teilbilder 5.83 c) und e). Die zu den einzelnen Teilbildern gehörigen Phasendaten sind in den Bildern 5.83 b), d) und f) gezeigt. Die Oberfläche in Abb. 5.83 a) wird von Inseln dominiert. Der weiß markierte Bereich in a) findet sein Pendant in Teilbild b), ebenfalls mit einem weißen Kreis markiert. Bemerkenswert erscheint der Rhombus in der Phasendarstellung, denn innerhalb der Topographiedaten kann dieser nicht erkannt werden. Durch weitere Reifungsprozesse

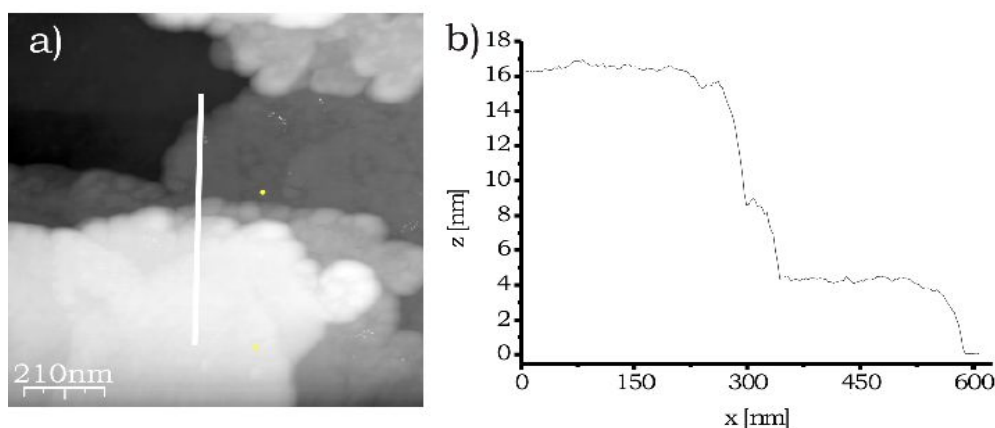


Abb. 5.82: AFM-Topographiedaten der Stufenkanten; Mono- und Doppelstufen.

der die Rhomben umgebenden Phase werden Strukturen erzeugt, die physikalisch-chemisch mit der Phase der Rhomben identisch sind. Die Phaseninformationen zu Teilbild c) sind in d) dargestellt. Auch in d) lässt sich die rhombische Grundstruktur (weißer Kreis) gut erkennen. Nach 24 Stunden Wartezeit, Teilbilder e) und f), ist die Reifung dieses Rhombus so weit fortgeschritten, dass er nicht mehr als solcher, weder im Topographiebild noch in der Phasenabbildung erkannt werden kann. Des weiteren markieren die weißen Kreise im Teilbild e) die Positionen der Pfeilspitzen in Teilbild f). Pfeil A in Teilbild f) zeigt auf eine Terrasse, die mit einem homogenen Film bedeckt ist. Auch wenn in diesem Bereich mehrere kleine Inseln beobachtet werden können, so zeigen sie dennoch denselben Phasenkontrast.

Dies ist ein eindeutiges Indiz dafür, dass sowohl Terrasse wie auch Inseln von gleicher Phase sind. Im Gegensatz dazu zeigt Pfeil B auf einen Bereich, der deutlich dunkler abgebildet wird als der Rest der Adsorbatschicht. An dieser Stelle erkennt man im Topographiebild eine Vertiefung in der Schichtstruktur, hier kann die freie Substrat-Oberfläche angenommen werden. Pfeil C zeigt auf eine Schicht, die mit Inseln dekoriert ist. Doch zeigen diese Inseln einen auffällig anderen Phasenkontrast im Vergleich zu jenen an Position A. Hier sind Unterschiede der molekularen Anordnungen innerhalb der Grenzfläche für die unterschiedlichen Abbildungseigenschaften verantwortlich.

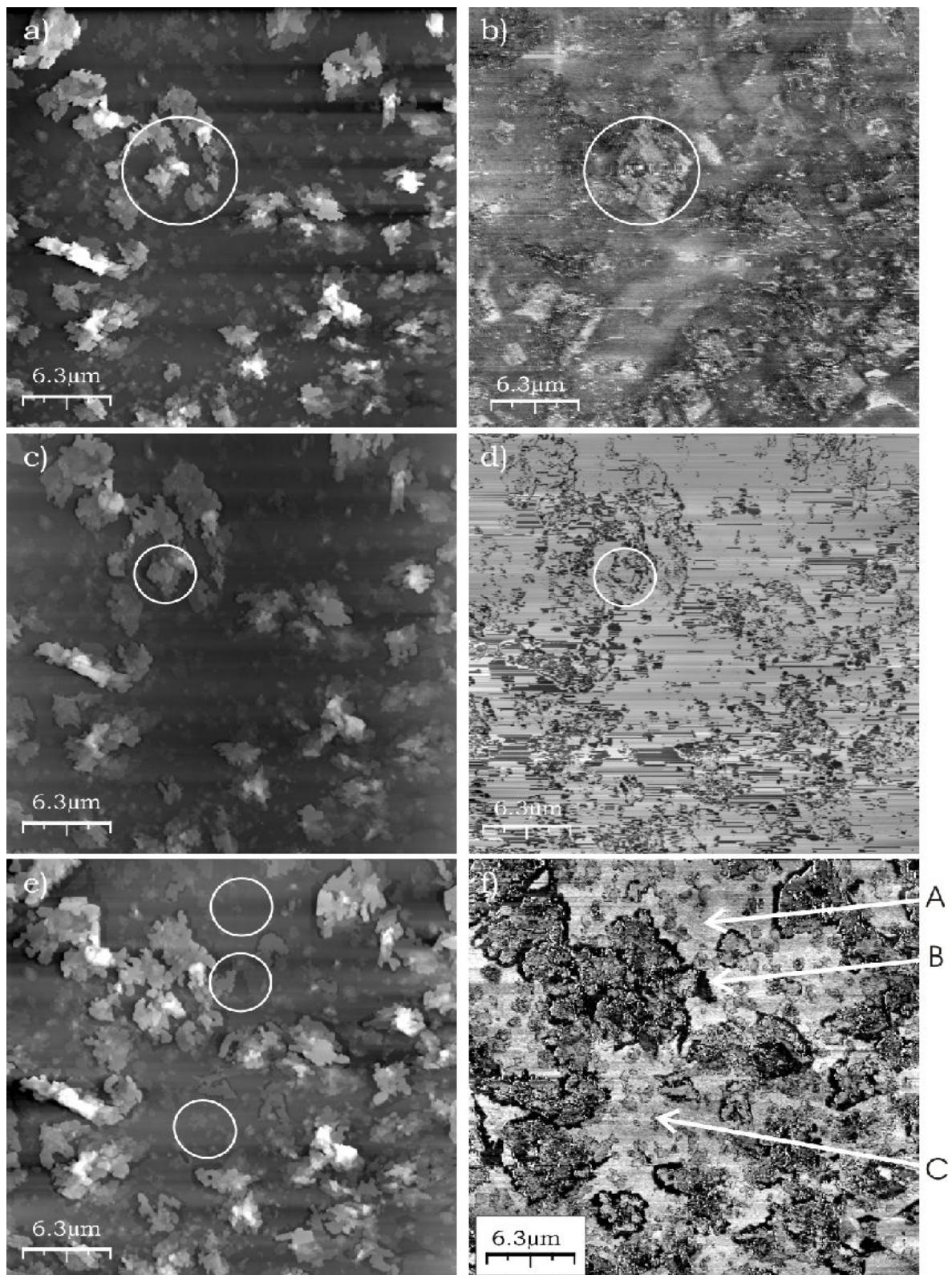


Abb. 5.83: AFM-Topographie (linke Spalte)- und Phasendaten (rechte Spalte) der Reifung.

Mit Hilfe der bislang vorgestellten Daten können zwei unterschiedliche Phasen erkannt werden. Die eine stellt die nach der Reifung thermodynamisch stabile Phase dar, ähnlich den Rhomben nach der Wachstumsphase aus Lösung. Die zweite Phase definiert einen

Bereich der Schichten, der metastabil ist. In Abb. 5.82 erkennt man innerhalb dieser Phase kleine Vertiefungen in Form von Mulden, die eine verkippte Anordnung der Moleküle innerhalb der Schichten andeuten. Der Tiltwinkel kann anhand der Tiefe der Defekte mit ca. 55° angegeben werden, wie es auch schon für die beobachteten Schichten auf der HOPG-Oberfläche nach Präparation aus Chloroform beobachtet werden konnte.

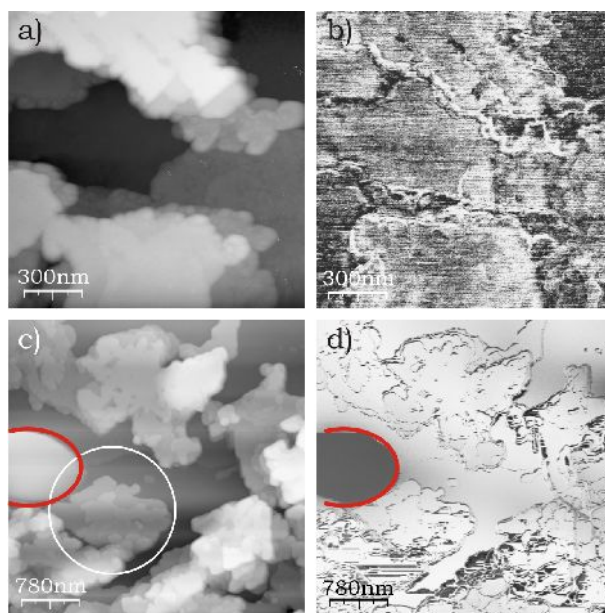


Abb. 5.84: AFM-Aufnahmen des Phasenkontrastwechsels nach Reifung.

In Abb. 5.84 sind nochmals unterschiedliche Phasenkontraste dargestellt, die an 3 aufeinanderfolgenden Tagen entstanden sind. Teilbilder a) und b) zeigen Topographie- und Phaseninformation einer Schicht OC-Moleküle während des Reifungsprozesses. Im Phasenbild sind deutlich unterschiedlich strukturierte Schichten erkennbar. Solche Kontraste sind nach Beendigung der Reifungsphase (etwa 3 Tage), Teilbilder c) und d), verschwunden und sämtliche Terrassen werden in einem einheitlichen Kontrast angezeigt (bis auf die rot markierte Störung am linken Bildrand, die weder topographischen noch Phasen-Information entspricht). Der weiße Kreis in Teilbild c) markiert einen OC-Rhombus in der klassischen Kristallform der Paraffine.

In Abb. 5.85 a) ist ein Bereich zwischen zwei Inselstrukturen dargestellt. Auf den ersten Blick erkennt man eine homogene Schicht, die keine nennenswerte Korrugation der Oberfläche zeigt. Bild 5.85 b) zeigt diesen Bereich in der Darstellung der Phasendaten. In der unteren Bildhälfte erkennt man deutlich eine mit Rissen versehene Struktur. Diese Gräben zeigen eine trigonale Symmetrie und sind unter etwa 120° zueinander rotiert (weiße Pfeile in Abb. 5.85 a). Ein Höhenprofil an einer Kante dieser Schicht ist in Abb. 5.86 gezeigt. Man erkennt deutlich die bimolekulare Anordnung dieser Lage mit Stufenkantenhöhen, die in der Vertikalen einer einfachen und doppelten Moleküllänge entsprechen.

Diese Molekülphase kann keine stabile kristalline Phase darstellen. Vielmehr ist sie mit der verzerrt hexagonalen Molekülpackung einer Rotatorphase analog. Die Ausbildung von Domängengrenzen ist im Falle der Rotatorphase genauso wahrscheinlich wie die Annahme, dass die Moleküle nicht in der dichtesten Packung vorliegen. Die Stufencharakteristik entspricht der einer normalen Bilage der Moleküle, doch scheint etwas einen Einfluss auf

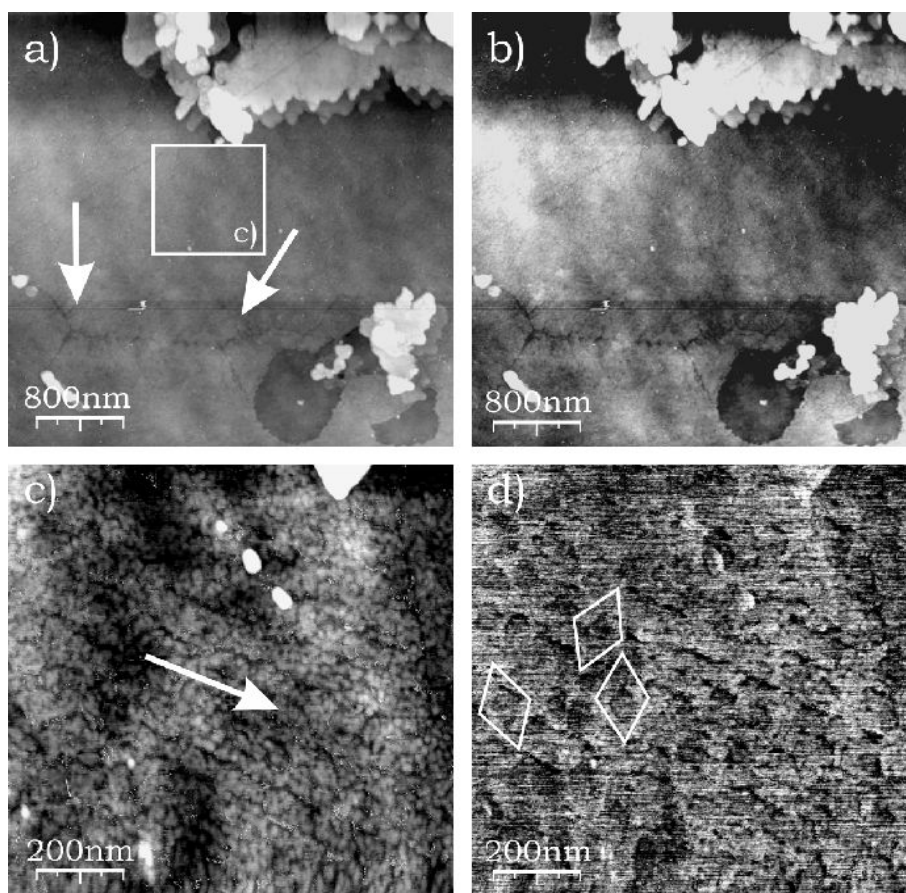


Abb. 5.85: AFM-Aufnahmen der Monolagen-Adsorption auf einer Siliziumoxidoberfläche aus Chloroform.

das Packungsverhalten der Moleküle auszuüben. Da diese Aufnahme am Ende des Reifungsprozesses gemacht wurde, kann ein Lösungsmiteleinfluss ausgeschlossen werden. Die Phaseninformationen, die während der Aufnahme der Topographiedaten der Vergrößerung in Abb. 5.85 c) erhalten wurden, sind deutlich interessanter.

Hier zeigen sich, in einer hochauflösten Aufnahme (Abb. 5.85 d), erneut rhombische Strukturelemente, die in zufälligen Winkeln zueinander rotiert sind (weiße Rauten). Für die in dieser Phase thermodynamisch stabilen Strukturen sollte weitere Adsorption von Molekülen an Stufenkanten möglich sein, wird aber nicht beobachtet. Aufgrund welchen Effektes es nicht zur Reifung dieser Strukturelemente nach Verdampfung des Lösungsmittels kommt, kann zu diesem Zeitpunkt nicht begründet werden. Ein möglicherweise irreversibler Adsorptionsmechanismus der Alkohol-Moleküle auf dem Oxidfilm des Substrats kann nicht ausgeschlossen werden. Auffällig ist auch die Ausrichtung der Grabenstrukturen in Teilbild c) (weißer Pfeil). Dieser Probenbereich kann mittels AFM-Technik nicht vollständig beschrieben werden, aber der Vollständigkeit halber sollte diese Phase in dieser Arbeit erwähnt werden.

Für den Habitus der Strukturen ist eine Konzentrationsabhängigkeit während der Wachstumsphase bislang verneint worden. Unter Verwendung einer Lösung aus Chloroform mit einem Massengehalt von 10mg/ml OC ist folgende Aufnahme entstanden (Abb. 5.87). Die Schichtdicke über dem Substrat kann in diesem Wachstumsstadium mittels AFM-Technik nicht bestimmt werden. Auffällig ist aber die Ausbildung vertikal zur Oberfläche orientierter

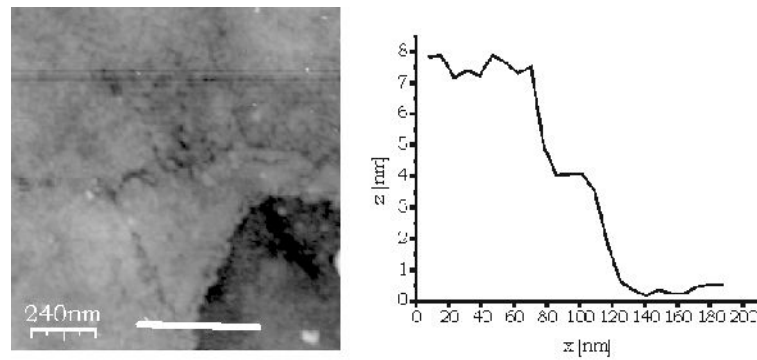


Abb. 5.86: AFM-Phasendaten der Grabenstruktur.

Strukturen, die deutlich über einige μm korrigiert sind. Wie im Falle der HOPG-Beschichtung mit dieser hoch konzentrierten Lösung sind die entstandenen Strukturen mit denen aus der Schmelze erzeugten Strukturen vergleichbar.

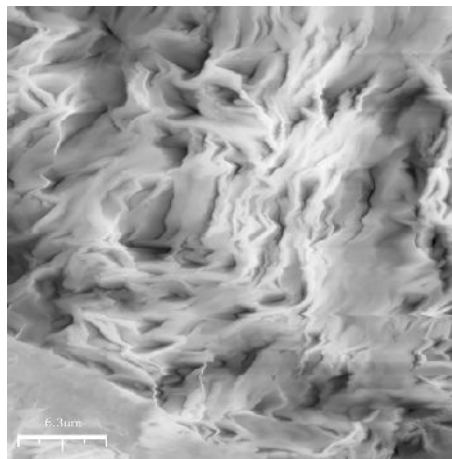


Abb. 5.87: AFM-Topographiedaten des „Drop Coating“ einer Siliziumoxidoberfläche unter Verwendung einer hochkonzentrierten Lösung aus 10 mg OC/ml Chloroform.

Man kann noch deutlich die OC-Schichten unter den dreidimensionalen Strukturen erkennen. Obwohl die Orientierung der Moleküle durch das Substrat vorgegeben ist, bilden sich auf diesen Schichten dennoch Plättchen aus.

5.4.2.2 Octacosan-1-ol aus Ethanol auf Siliziumoxidoberflächen

Die Beschichtung einer oxidierten Siliziumoberfläche mit OC aus Ethanol in unterschiedlichen Konzentrationen zeigt die Entstehung von mehreren μm^2 großen Rhomben (Abb. 5.88 a). Dabei liegen die Schichthöhen für die kleinen Rhomben im Bereich einer Moleküllänge mit etwa $3,9 \text{ nm} \pm 0,2 \text{ nm}$ (Abb. 5.88 d), und für die großen Rhomben kann eine Schichthöhe einer Bilage vertikal zur Oberfläche angeordneter OC-Moleküle mit $7,9 \text{ nm} \pm 0,2 \text{ nm}$ ermittelt werden (Abb. 5.88 b). Die Kanten der Rhomben sind durch Defekte geprägt und in 112° - und 68° -Winkeln zueinander angeordnet. Die Defekte an den Stufenkanten zeigen auch Vorzugsorientierungen und verlaufen parallel zueinander. An diesen Stellen ist eindeutig der kristalline Charakter des Rhombus festzustellen. Neben großen, mit Rhomben dekorierten Bereichen kann auch Schichtwachstum festgestellt werden. Diese Schichten zeigen in Ansätzen eine Vorzugsorientierung ihrer Stufenkanten und rhombische Elemente sind durchaus erkennbar. Die Nukleation und das Wachstum dieser Strukturen findet noch während der Verdampfung des Ethanols von der Oberfläche statt. Eine weitere Reifung der Strukturen nach Verdampfung des Lösungsmittels konnte bislang nicht beobachtet werden.

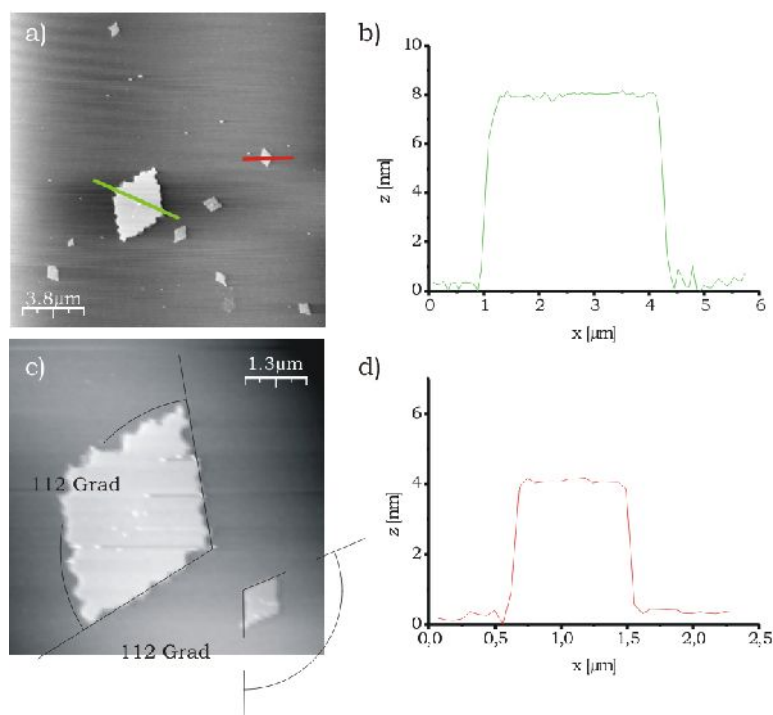


Abb. 5.88: AFM-Topographiedaten der Entstehung typischer Paraffin-Strukturen von OC aus Ethanol auf einer oxidierten Siliziumoberfläche.

Die Bildsequenz in Abb. 5.89 zeigt die Phasenumwandlung einer kristallisierten Inselstruktur. Die Teilbilder a) bis c) zeigen die topographischen Veränderungen in einer Zeitspanne von etwa 127 Minuten. Anhand der Topographiebilder erkennt man eine leichte Veränderung der Inseln. Auf den Flächen heilen Defekte aus und die dominante Struktur in der rechten Bildhälfte erscheint nach dieser Zeit verbreitert. Für diese Bilderserie ist analog zu den Messungen von OC auf HOPG aus ethanolischer Lösung keine weitere Reifung der Strukturen durch weitere Adsorption von Molekülen an den Stufenkanten erkennbar. Die Phaseninformationen zu diesen Topographiebildern zeigen jedoch ein anderes Ergebnis.

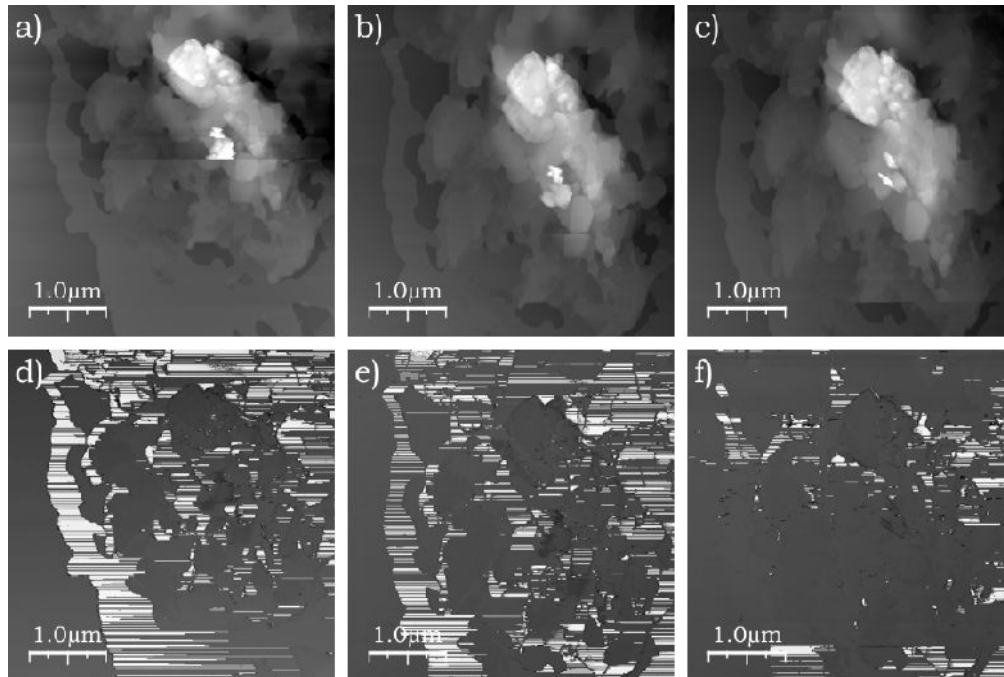


Abb. 5.89: AFM-Aufnahmen des Reifungsprozesses von OC-Schichten auf Siliziumoxid nach Verdampfung des Lösungsmittels. Topographie- und Phasenbilder.

Es wird eine deutliche Veränderung der physikalisch-chemischen Umgebung erkannt. Die in Abb. 5.89 d) bis f) gezeigten Phasenbilder zeigen zu Beginn der Messung einen deutlichen Kontrast der Schichten an verschiedenen Positionen. Nach und nach verschmelzen die Kontraste und die gesamte Struktur zeigt sich in einem einheitlichen Grauton. Anscheinend ist es während der Messung noch zu einer Veränderung der molekularen Anordnung gekommen. Die entstandene Phase zeigt sich stabiler als die vorangegangene, da sie denselben Kontrast wie die sie umgebende Probenoberfläche zeigt, die selbst keiner Phasenumwandlung unterliegt und daher einen thermodynamisch stabilen Zustand darstellt.

5.4.2.3 Octacosan-1-ol aus Phenylheptan auf Siliziumoxidoberflächen

Auf Siliziumoxid adsorbiertes OC zeigt ein ausgeprägtes Lagenwachstum. Wird die Oberfläche aus einer Phenylheptan-Lösung präpariert, zeigen sich erneut etwa 4 nm hohe Inseln in Abb. 5.90 a). Sie sind im Vergleich zur Präparation aus anderen Lösungsmitteln mehrere μm^2 groß, und es können keine Defekte innerhalb der Schichten erkannt werden. Neben diesen Inseln koexistieren kleine Cluster in Abb. 5.90 d), die in auffälliger Weise äquivalente NND zum nächsten Nachbarn einnehmen. Die Textur der Oberfläche verändert sich mit der Zeit nicht, die Oberflächendiffusion ist gehemmt. Beide Strukturtypen, Lagen wie auch Cluster, sind die thermodynamisch stabilen Varietäten dieser Präparation. Wie wir schon aus den Messungen der Octacosan-1-ol-Präparation aus Phenylheptan auf HOPG erkannt haben, bilden Lösungsmittel und Komponente Mischkristalle auf der Oberfläche. Diese Einlagerungsverbindung ist wohl auch für die unterschiedlichen Strukturen auf der Siliziumoxid-Oberfläche verantwortlich.

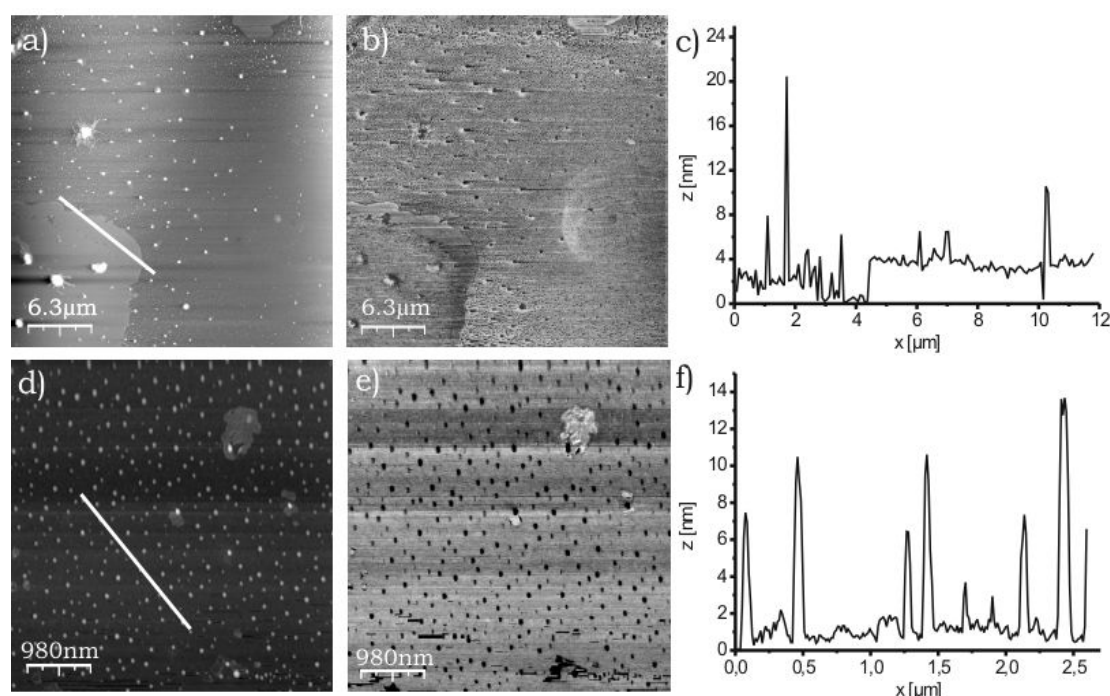


Abb. 5.90: AFM-Aufnahmen einer OC-beschichteten Siliziumoxidoberfläche. Verwendetes Lösungsmittel: Phenylheptan. Abb. a) und d) zeigen die topographischen Daten, b) und e) die Phaseninformationen.

Die Inseln bestehen aus monomolekular hohen OC-Schichten, wobei die Moleküle orthogonal zur Oberfläche angeordnet sind. Dieses Verhalten ist typisch für n-Alkohole auf polaren oxidischen Oberflächen. Der Linescan in Abb. 5.90 c) zeigt die Höhe der Insel mit ca. 4 nm an. Über lateralen Bereich von $\sim 8 \mu\text{m}$ zeigt die Oberfläche der Insel leichte Höhenmodulationen. Diese könnten auf Bereiche verkippter Anordnung innerhalb der Packung der Moleküle zurückgeführt werden. Diese Zonen können als monokline Anordnung der Moleküle erachtet werden, wobei die Übergänge in die orthorhombische Phase fließend sind. Das Minimum der Höhenmodulation entspräche einem Winkel von $68^\circ \pm 5^\circ$ der Molekülachse zur Oberfläche des Substrats. Der Tiltwinkel variiert somit in einem Bereich zwischen 68° und 90° fließend.

Die intensive Untersuchung der Cluster zeigt eine Koexistenz von vier unterschiedlichen Clustergrößen. Statistische Auswertungen zeigen für den Probenbereich in Abb. 5.91 a) die Anzahl von 294 Clustern auf der Oberfläche. Sie bedecken eine Fläche von $0,86 \mu\text{m}^2$, dies entspricht etwa 6,7% der gesamten Fläche. Das Volumen aller Cluster entspricht $2,3 \cdot 10^6 \text{ nm}^3$ und die durchschnittliche Distanz zu nächsten Nachbarn beträgt 141 nm.

Bild b) zeigt die Cluster nach Abzug der kleinsten Clustergruppe.

Bild c) zeigt nur die 64 größten Cluster. Sie bedecken eine Fläche von $0,35 \mu\text{m}^2$, diese entspricht 2,7% der gesamten Oberfläche. Das Volumen all dieser Cluster beträgt $1,3 \cdot 10^6 \text{ nm}^3$ und die gemittelte Entfernung zum nächsten Nachbarn beträgt 275 nm.

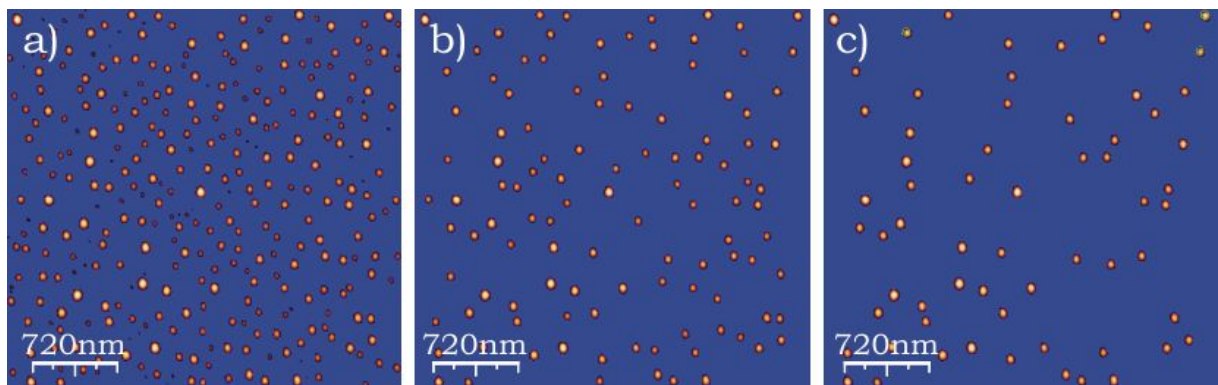


Abb. 5.91: Flooding der AFM-Aufnahmen der Cluster-Strukturen.

Diese statistischen Angaben können noch verfeinert werden. Dafür wird ein Teil der Probenoberfläche aus Abb. 5.91 vergrößert dargestellt, die Konturen der Cluster können nun deutlicher erfasst werden. Zur einfachen Unterscheidung sind die Strukturen und Clustergruppen a (klein) bis d (groß) in Abb. 5.92 entsprechend indiziert.

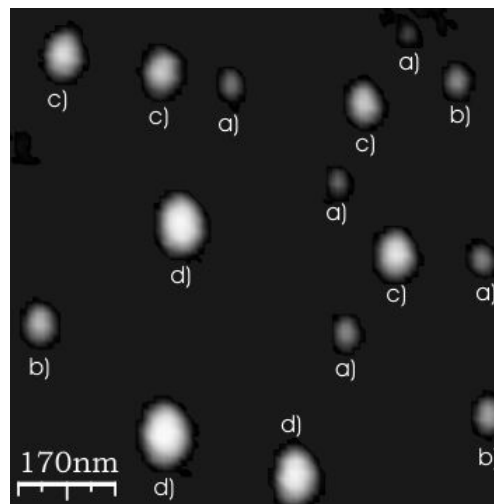


Abb. 5.92: AFM-Topographiebild der Clustergruppen auf SiO_x aus Phenylheptan präpariert.

Für die Gruppen kann berechnet werden:

a) gemittelter Durchmesser: $58,4 \text{ nm} \pm 2 \text{ nm}$, durchschnittliche Molekülanzahl: 3410

b) gemittelter Durchmesser: $70 \text{ nm} \pm 5 \text{ nm}$, durchschnittliche Molekülanzahl: 12547

c) gemittelter Durchmesser: $88,5 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$, durchschnittliche Molekülanzahl: 22216

d) gemittelter Durchmesser: $112,4 \text{ nm} \pm 8 \text{ nm}$, durchschnittliche Molekülanzahl: 44859

Die große Anzahl der Moleküle innerhalb der Cluster spricht gegen eine Keimphase. Auffällig ist jedoch die gestaffelte Größe der Cluster bzw. der durchschnittliche Durchmesser, als ob das weitere Wachstum in Schüben von a) nach b) $\sim 12 \text{ nm}$, von b) nach c) $\sim 18 \text{ nm}$ und von c) nach d) $\sim 24 \text{ nm}$ stattfinden würde, jeweils 6 nm mehr als zuvor.

a) $58,4 \text{ nm} + 12 = \text{b)}$

b) $70 \text{ nm} + 12 + 6 = \text{c)}$

c) $88,5 \text{ nm} + 12 + 6 + 6 = \text{d)}$

d) $112,4 \text{ nm}$

Die zusätzlichen Daten der Phaseninformationen dieser Bereiche der Probenoberfläche enthalten einen Hinweis auf strukturelle und physikalisch-chemische Unterschiede in der Beschaffenheit der Cluster. Die Abb. 5.93 zeigt die Gegenüberstellung der Topographiedaten in Teilbild a) und der Phaseninformation in Teilbild b). Die Größenstaffelung der Cluster entspricht einer Kontrastdifferenz im Phasenbild, die für jede Gruppe einheitlich ist. Die weißen Quadrate in Teilbild b) markieren Bereiche, in denen die unterschiedlichen Cluster anhand ihres Kontrastes differenziert werden können. Im großen Quadrat erkennt man deutlich die vier Klassen a) bis d), im kleinen Quadrat die Gruppen a), b) und d), wobei die kleinsten Cluster sehr hell abgebildet werden, die großen erscheinen schwarz, die Zwischen-Größen in unterschiedlichen Graustufen. Dieser unterschiedliche Kontrast deutet auf einen Unterschied der physikalischen Eigenschaften.

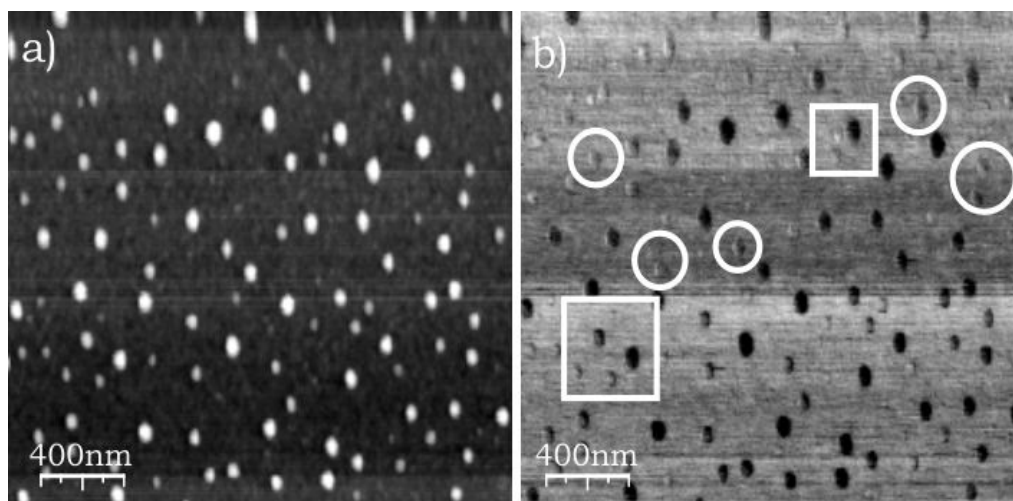


Abb. 5.93: Vergleich der unterschiedlichen Cluster-Strukturen mittels Phasenkontrast im AFM-Bild.

Als weitere zusätzliche Information der Phasendaten erkennt man die Cluster der Gruppen a) bis c) als Rhomben (weiße Kreise), ganz im Gegensatz zu den Topographiedaten. Dieses Strukturelement ist bereits als stabile Einheit identifiziert worden und deutet Nukleation und Wachstum der Moleküle in Form der klassischen Paraffin-Kristallstrukturen an. Der Kontrastunterschied und die Form der großen Cluster Typ d) sind durch weitere Adsorption von entweder OC-Molekülen oder, wie im Falle der Präparation aus Phenylheptan auf Graphit, durch Anlagerung von Lösungsmittelmolekülen geprägt. Für beide Moleküle deutet

der Kontrastunterschied im Vergleich zu den rhombischen Kristallen auf eine nicht kristalline Phase, deren Phasenkontrast im Vergleich zu den großen Clustern invertiert ist. Die Oberflächendiffusion ist bereits für die kleinen Cluster als Ganzes nicht möglich. Dies kann einerseits an ihrer Größe, andererseits auch an der starken Wechselwirkung mit der oxidischen (feucht oxidierten) Siliziumoberfläche liegen. So kommt es nicht zur Aggregation der Cluster. Dies ist offenbar nur möglich, wenn an einer Stelle der Probenoberfläche vermehrt Material aus Lösung adsorbiert und einzelne kleine Molekülverbände, deren Oberflächendiffusion nicht eingeschränkt ist, an einer bereits vorhandenen Insel adsorbieren können.

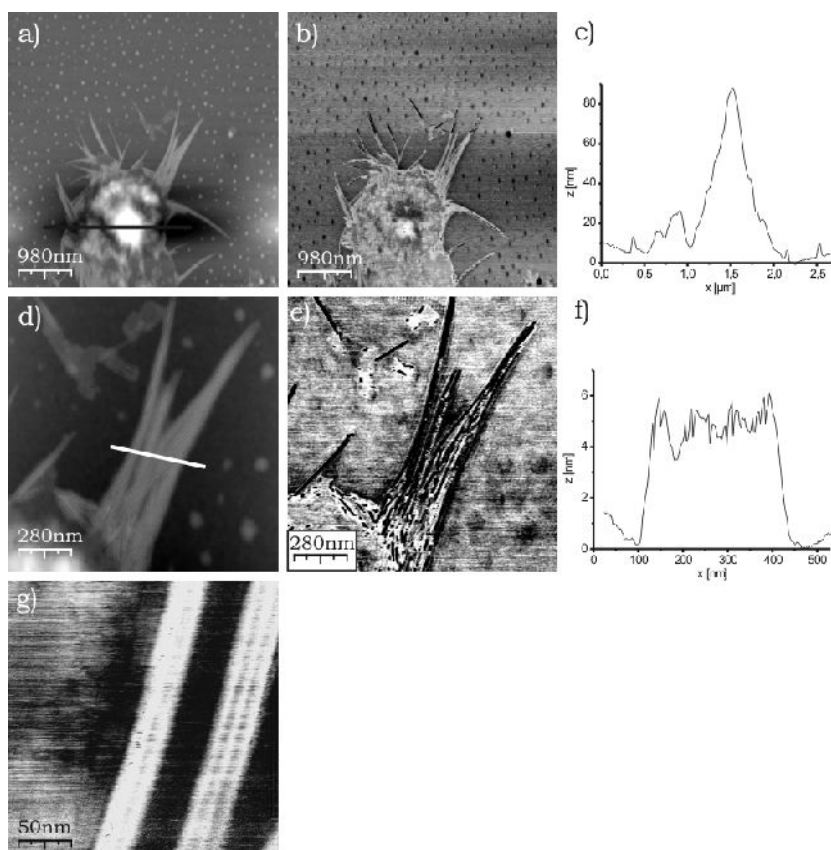


Abb. 5.94: AFM-Topographie- und Phasenbilder der Ausbildung strahliger Strukturen an Verunreinigungen in Koexistenz mit OC-Clustern.

Cluster als Strukturelemente konnten bislang als Ergebnis der Präparationen von OC-Filmen aus Ethanol und Phenylheptan auf HOPG beobachtet werden, kleine, etwa 80 nm-150 nm große, Rhomben für die Präparation aus Chloroform auf Siliziumoxid.

Weitere, bislang nicht untersuchte Strukturelemente auf der beschichteten Siliziumoxid-Oberfläche sind in Abb. 5.94 zusammengestellt. In Einzelfällen kann nach der Probenpräparation die Existenz strahliger Aggregate beobachtet werden, deren Wachstumsmechanismus nicht mit den bislang gemachten Aussagen vereinbar ist (Bild a) Topographiedaten, b) entsprechende Phaseninformationen und c) das Höhenprofil über das Zentrum der Struktur). Es wird eine Form der Heteronukleation an einer Verunreinigung vermutet. Die Höhenprofile der strahligen Aggregate zeigen Höhen von 4 nm bis 5 nm an [Bilder d) Topographie, e) Phase, f) Höhenprofil]. Dieses Ergebnis steht für eine Lage vertikal zur Oberfläche ausgerichteter Moleküle, die mit ein oder zwei Lagen Lösungsmittel dekoriert ist (siehe Ergebnisse für Octacosan-1-ol auf HOPG aus Phenylheptan in Kapitel 5.2.3). Eine Vergrößerung der

strahligen Aggregate ist in Teilbild g) abgebildet und zeigt in der Phaseninformation eine lamellare Anordnung der Moleküle, man erkennt eine Feinstruktur mit schmalen Streifen im Abstand von $2 \text{ nm} \pm 2 \text{ nm}$. Die Breite der Streifen selbst ist $12 \text{ nm} \pm 1 \text{ nm}$. Die Breite eines gesamten Aggregates beläuft sich auf $30 \text{ nm} \pm 1 \text{ nm}$. In einer zur Oberflächenebene orthogonalen Orientierung der Moleküle entspricht dies einer Anzahl von etwa 60 parallel zueinander angeordneter Moleküle.

In direkter Umgebung um die strahligen Aggregate sind keine Cluster zu erkennen. Diese sind von einer Verarmungszone umsäumt. Aus dieser Zone heraus sind Moleküle an die Arme der Aggregate und hier aufgrund einer Passivierung von potentiellen Adsorptionsplätzen an den Stufenkanten entlang an die Spitze und Wachstumsfront der Struktur diffundiert. Warum die Stufenkanten für die Adsorption passiviert sind, kann an dieser Stelle nur spekulativ beantwortet werden. Ein mögliches Szenario könnte die partielle Auflösung der Verunreinigung sein, deren Moleküle bevorzugt an den Stufenkanten adsorbieren und eine Anlagerung von OC-Molekülen verhindern. In der Literatur sind die strahligen oder nadel-förmigen monodispersen Aggregate bekannt, die sich spontan zusammenrollen. Diese Platelets entstehen durch Kokristallisation mehrerer Komponenten [EDW57]. Weitere Spekulationen führen an dieser Stelle nicht zu einer Lösung und da diese strahligen Aggregate in anderer Literatur selbst teilweise als Verunreinigungen oder an Verunreinigungen kristallisiert definiert sind, wird in diesem Kapitel nicht weiter auf diese Beobachtung eingegangen [EDW54], [CLA51].

5.4.2.4 Zusammenfassung der AFM-Messungen auf Siliziumoxidoberflächen

Die Vermessung von OC-Filmen auf einem Siliziumoxid-Substrat zeigt für alle Lösungsmittel eine Ausrichtung der Alkoholfunktion hin zur oxidischen polaren Oberfläche. Je nach Oxidationszustand der Oberflächenterminierung kommt es zur Ausbildung intermolekularer Wasserstoffbrücken zwischen den Molekülen und der Oberfläche. Die entsprechenden Überstrukturen sind aufgrund des amorphen Charakters der Oberfläche und der nicht immer flächendeckenden Ausbildung der Wasserstoffbrücken lateral begrenzt. Die Keime für ein Schichtwachstum können in Abb. 5.85 als kleine rhombische Strukturelemente aus orthogonal zur Oberfläche orientierten Molekülen erkannt werden (Abb. 5.95).

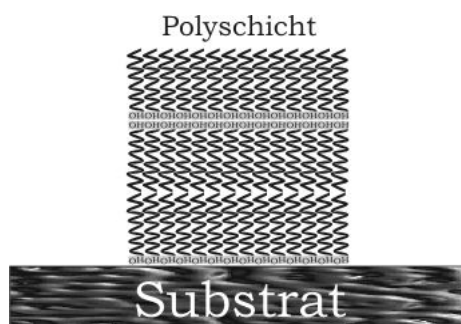


Abb. 5.95: Modell der Stapelung von OC-Molekülen auf der polaren Siliziumoxidoberfläche.

Auch mehrere μm^2 große Rhomben konnten beobachtet werden. Diese bislang beschriebenen Strukturen entstehen durch Nukleation und Wachstum in oder aus Lösung.

Wird Chloroform als Lösungsmittel verwendet, kommt es nach vollständiger Verdampfung zu Reifungsprozessen der entstandenen OC-Strukturen. Dies äußert sich zum einen durch das Entstehen von Verarmungszonen um Inseln herum und kann entsprechend als Ostwald-Reifung bezeichnet werden. Die aus diesen Zonen stammenden Moleküle adsorbieren an den Stufenkanten. Dabei können deutliche Veränderungen in Bezug auf die laterale Ausdehnung innerhalb der Schicht auftreten und auch die Phaseninformationen der AFM-Daten deuten auf eine strukturelle Veränderung der molekularen Ordnungen hin. Im Falle des Chloroforms als Lösungsmittel fällt aber noch eine weitere Besonderheit des Systems auf. Schon anhand der REM-Untersuchungen ist das Vorkommen von Plateletstrukturen beschrieben worden (Abschnitt 5.3 in Abb. 5.43). Hier konnten Winkel und Ausrichtungen der einzelnen Platelets mit 68° und 112° vermessen werden. Diese Werte entsprechen genau denen der für die Paraffin-Kristalle typischen molekularen Orientierung. Dies hat eine Ausrichtung der Plateletstrukturen entlang der Hauptsymmetrierichtungen der Paraffinstruktur des OC's zur Folge. Als Basis wird eine Homonukleation erkannt, der ein Wachstumsmechanismus folgt, der schon zuvor für das HOPG als Substrat beschrieben wurde. Die Molekülachsen sind orthogonal zur Siliziumoxidoberfläche ausgerichtet und durch weiteres Wachstum in der schnellen Wachstumsrichtung (Kopf-Kopf oder Schwanz-Schwanz) entstehen Platelets.

Für Ethanol als Lösungsmittel kann ein in-situ-Wachstum angenommen werden. Während der langsamen Verdampfung des Lösungsmittels nukleieren und wachsen die Kristalle aus einer kontinuierlich übersättigten Phase. Dies hat ein homogenes Lagenwachstum zur

Folge, wobei die Schichten großflächig die Substratoberfläche bedecken. Der Auslöser für eine Multilagenwachstum ist das Überschreiten einer kritischen Keimbildungsenergie und dadurch das Entstehen neuer Keime auf bereits bestehenden Schichten. Dies ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt im Multilagenwachstum und kann im Fall der Beschichtung aus sehr schnell verdampfendem Chloroform als Barriere zur Ausbildung großer, homogen gewachsener Schichten angesehen werden. Der Zusammenschluss der einzelnen Inseln erfolgt hier durch Reifungsprozesse nach vollständiger Verdampfung des Lösungsmittels. Im Fall des Ethanol kann von einer Heteronukleation auf der Siliziumoxidoberfläche und homogener Schichtbildung ausgegangen werden. Dabei können sehr große defektfreie Lagen entstehen. Für die beobachteten rautenförmigen Strukturen kann daher keine Aussage über den Ort der Nukleation gemacht werden. Beide Szenarien, in Lösung und auf der Multilage, sind vorstellbar.

Bei Verwendung von Phenylheptan als Lösungsmittel können kleine Cluster beobachtet werden. Ob die Kokristallisation von OC und Phenylheptan einen Einfluss auf das Wachstum der Cluster ausübt, ist nicht eindeutig. Trotzdem kann diese Art des Wachstums durch ein Lagenwachstum von Grund auf erklärt werden. Die Cluster sind die kleinste Einheit nach Überschreiten einer kritischen Keimgröße und liegen direkt auf der Substratoberfläche. Eine hohe Keimbildungsenergie auf der polaren Siliziumoxidoberfläche führt nur in geringem Maße zur Bildung von neuen Keimen und durch kontinuierliche Diffusion aus der Mutterphase bilden sich an bereits bestehenden Keimen, die nun als Defekt erkannt werden, neue Lagen aus. Diese Lagen koaleszieren und bilden homogene Filme. Bei geringeren Grenzflächenenergien (Tabelle 5, wie für das HOPG beobachtet, unter Einbeziehung des Templateffektes wird Lagenwachstum beobachtet) kann eine deutliche höhere Keimzahl angenommen werden, wobei auch diese Keime aufgrund einer möglichen Oberflächendiffusion selbst zu Schichten aggregieren können.

	Oberflächenenergie γ_s [J/m ²]
HOPG	0,1 [BUR92]
Glimmer	4,5 (C)[CHY92]
ox. Silizium	2,4
Octadecane	0,03 (A)
Gold	1450 (B)
PTFE	0,02 (A)
Si	1,05 [HAR05]
Si(111)	1,36
Si(100)	1,41
Polypropylen	0,03 (A)
Polycarbonat	0,05 (A)
Polyamid 6	0,04 (A)

Tabelle 5: Oberflächenenergie ausgewählter Materialien. Wenn nicht anders erwähnt, Angaben (A) aus TIGRES Publikation 01 „Netzung, Oberflächenenergie und Young'sche Gleichung“, <http://www.tigres.de/publikationen.php>, Ausgabe (B): S. H. Overbury, P. A. Bertrand, G. A. Somorjai, Chemical Reviews **75**, 547, (1975), (C) aus <http://mechanik.tu-berlin.de/popov/materialtheorie/>,

Ist eine bestimmte Größe der Keime überschritten und die Oberflächendiffusion gehemmt, wachsen Lagen an diesen Defekten. Der Abstand der Keime zum nächsten Nachbarn ist nicht groß und es kommt wiederum zur Koaleszenz der Inseln. Diese Tatsache kann auch der Abb. 5.85 entnommen werden, wo Keime als rhombische Strukturelemente erkannt werden.

5.4.3 Octacosan-1-ol auf Mica

5.4.3.1 Octacosan-1-ol aus Chloroform auf Mica

Das Mica stellt eine Oberfläche mit stark polarem Charakter und großer Oberflächenenergie dar (verglichen mit HOPG oder Siliziumoxid). Die oxidischen Oberflächengruppen des Substrats werden bevorzugt mit den Hydroxylgruppen der OC-Moleküle wechselwirken, ähnlich wie es schon für die Siliziumoxid-Oberfläche beobachtet wurde. Resultierend sollte vorwiegend Lagenwachstum beobachtet werden, wobei die Moleküle über Wasserstoffbrückenbindungen an die Oberfläche verknüpft sind. Demnach ist die Oberflächendiffusion deutlich eingeschränkt und ein „Hit and Stick“-Mechanismus wird erwartet. Die Lösungen sind in Konzentration und Lösungsvolumen identisch mit denen für die HOPG-Beschichtung verwendeten Lösungen. Es wurde untersucht, in wie weit das Wachstum aus Lösung eine Konzentrationsabhängigkeit zeigt. Ferner wurden Zeitreihen aufgezeichnet, die das Diffusionsverhalten von OC-Molekülen auf der Mica-Oberfläche nach vollständiger Verdampfung des Lösungsmittels beschreiben. Aus den REM-Messungen der beschichteten Mica-Oberfläche sind schon einige Details bekannt, die auf ein bevorzugtes Lagenwachstum hinweisen. Inwieweit die Mica-Oberfläche einen Einfluss auf Nukleation und Wachstum an der Grenzfläche ausübt, soll nun anhand folgender AFM-Messungen ermittelt werden.

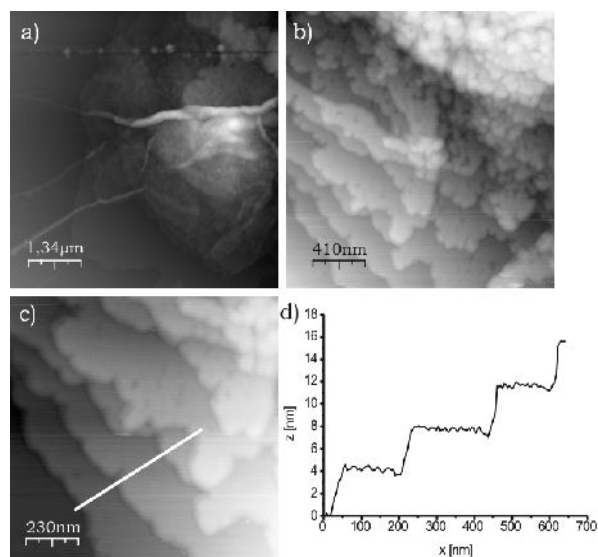


Abb. 5.96: AFM-Aufnahmen der Topographie einer mit OC beschichteten Glimmer-Oberfläche. Als Lösungsmittel wurde Chloroform verwendet.

Die Abb. 5.96 zeigt eine mit OC aus Chloroform (0,4 mg/ml) präparierte Mica-Oberfläche in unterschiedlichen Vergrößerungen. Inseln dekorieren die gesamte Oberfläche. Die Oberflächen der einzelnen Terrassen erscheinen defektfrei und die Stufenkanten verlaufen nicht geradlinig. Die nicht-lineare Ausprägung der Stufenkanten ist, wie schon mehrfach beschrieben, auf eine Reifung nach Verdampfung des Lösungsmittels zurückzuführen. Die Stufen können im Höhenprofil der Abb. 5.96 d) zu $3,89 \text{ nm} \pm 0,3 \text{ nm}$ vermessen werden und sind monomolekular hoch. Auffällig ist die Ausbildung einer Struktur, die an Kumulus-Wolken erinnert. Diese Phase liegt auf mehreren glatten OC-Schichten auf. Unter Bezug auf die Auswertungen von Mo et al. [MO04] kann das Lagenwachstum in erster Näherung als substratinduziert angesehen werden. Für die Untersuchungen an langkettigen, unfunktio-

nalisierten Alkanen konnte der Substrateinfluss für das weitere Aufwachsen von Schichten ab der 2.-4. Lage ausgeschlossen werden und eine Reorientierung der Moleküle wurde beobachtet. Die erste Lage wird wie angenommen mit der Alkoholfunktion an der Mica-Oberfläche adsorbieren. Es folgen weitere Lagen, bis es zur Ausbildung der „Kumulus“-Struktur kommt. Dieses Modell ist streng genommen nur für das Wachstum direkt an der Grenzfläche in Lösung gültig. Inwiefern es zur Stapelung von Platelets kommt, die durch lokale Übersättigung in Lösung entstehen und auf die Oberfläche sinken, ist nach wie vor nicht untersucht, wird aber angenommen [AND53]. Für die Nukleation und das Wachstum in Lösung wird ein „Hit and Stick“-Mechanismus der Moleküle auf der Oberfläche in Anwesenheit des Lösungsmittels angenommen. Ob ein Rhombus als Nukleus dient, kann in diesem fortgeschrittenen Stadium der Reifung nicht festgestellt werden.

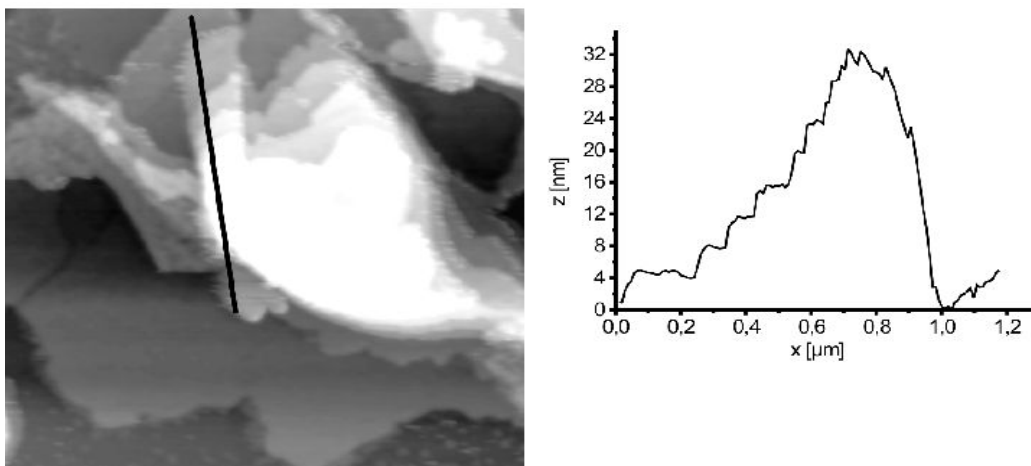


Abb. 5.97: AFM-Aufnahme der Topographie einer mit OC beschichteten Glimmer-Oberfläche. Details der Multilagenbereiche.

So wurden die folgenden Versuche mit (Abb. 5.97) minderkonzentrierten Lösungen durchgeführt, 1 mg OC/ml Chloroform (Abb. 5.97). Am unteren Bildrand erkennt man kleine Cluster, die direkt auf der Mica-Oberfläche aufliegen. In Koexistenz zu den Clustern ist eine großflächige Insel aus mehreren OC-Lagen erkennbar. Insgesamt zählt man von der Oberfläche angefangen 9 monomolekular hohe Stufen. Das Höhenprofil zeigt diese einheitlichen Stufenhöhen von $3,9 \text{ nm} \pm 0,3 \text{ nm}$. Ab einer Höhe von ca. 24 nm über der ersten Lage (etwa 5-6 Lage im Höhenprofil der Abb. 5.97) sind die Stufen nur noch $3,2 \text{ nm} \pm 0,3 \text{ nm}$ hoch. Ab dieser Lagenzahl scheint eine Verkipfung der Moleküle stattzufinden. Die äußerste Lage ist mit dem Alkan-Rest terminiert, der mit einem Winkel von ca. 30° zur Oberflächennormalen orientiert ist. Die Packungsdichte nimmt in diesem Bereich deutlich ab und ist somit als kohärente Phasengrenze zur „Kumulus“-Struktur zu werten.

Die bislang vorgestellten Strukturen zeigen zeitlich nur noch geringe morphologische Veränderungen. Diese Veränderungen werden in Abb. 5.98 zum einen mit Hilfe topographischer Daten der Oberfläche und zum anderen mit den Phaseninformationen der untersuchten Bereiche dargestellt. Die Teilbilder a) bis c) zeigen die Topographie, die darunter liegende Bilderreihe d) bis f) die entsprechenden Phaseninformationen. So entspricht das Phasenbild d) der Topographie in Teilbild a). Das gleiche gilt für die Reihe der Topographiebilder g)-i) und die entsprechenden Phasenbilder j)-l). Der erste Teil der Serie (a-h) ist in einem Zeitrahmen von 315 Min. entstanden. Bild i) und das entsprechende Phasenbild l) wurden 18 Stun-

den später aufgenommen.

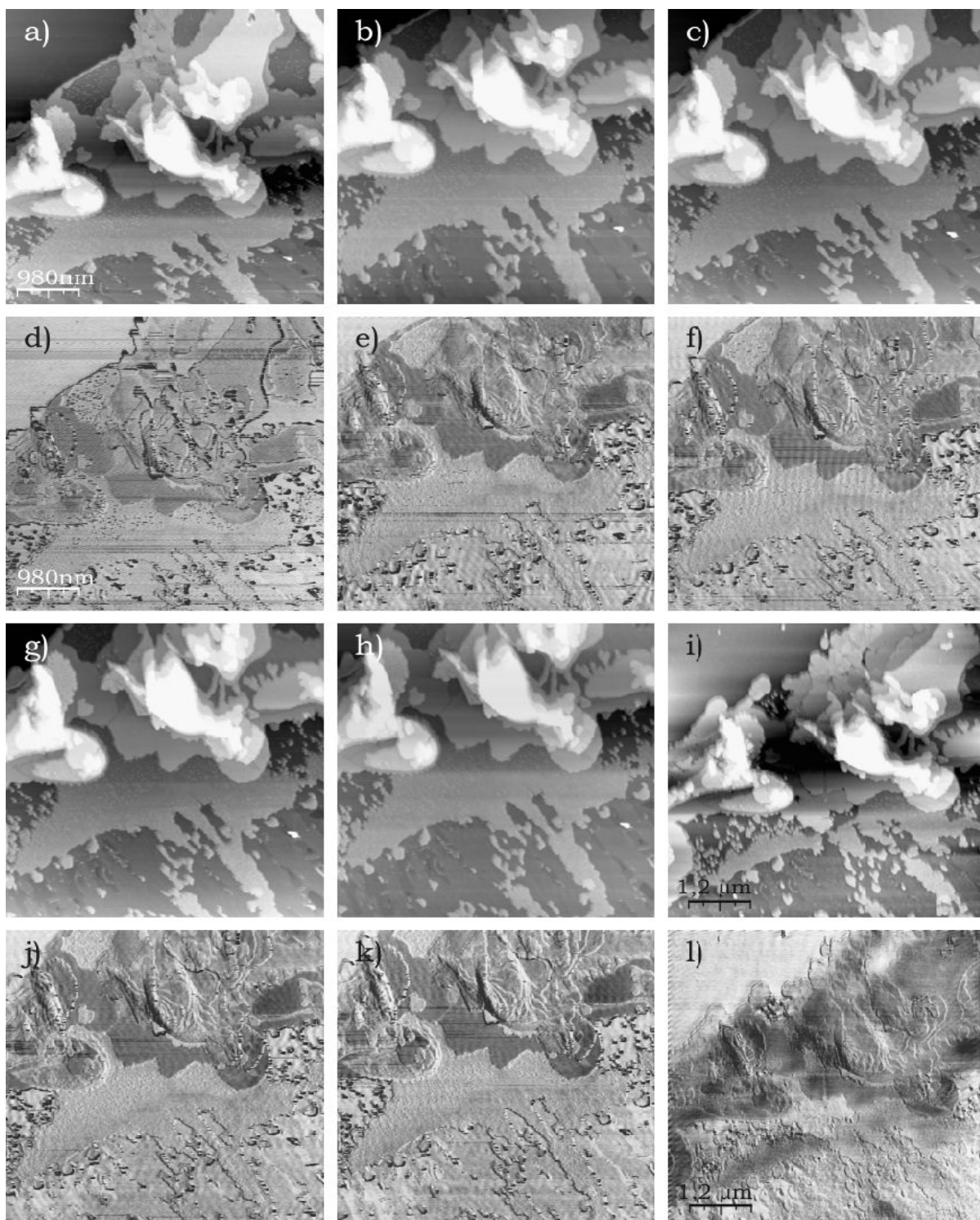


Abb. 5.98: AFM-Topographie- und Phasenbilder einer mit OC beschichteten Glimmer-Oberfläche. Die Serie beschreibt den Reifungsprozess der Strukturen über 23 Stunden hinweg.

Die zeitlichen Veränderungen der Lagen sind großflächig, vor allem an denen der unteren Bildhälfte. Je eine Aufnahme der Oberfläche am Anfang (a) und nach 23 Std. (b), sind in Abb. 5.99 vergrößert dargestellt. Die Bilddaten zeigen deutlich die Auflösung der Inselstrukturen im Falle der Monolagen- und Bilagenbedeckung. Unterschiedliche Bereiche auf der

Probenoberfläche wurden mit Buchstaben versehen. Diese zeigen zu Beginn der Messung (Teilbild a) Topographie- und c) Phasenbild) die 3 Lagen, die der Mica-Oberfläche am nächsten sind. A beschreibt die freie Oberfläche (dunkle Gräben), B die erste Lage, C die zweite und D die dritte. Die Zonen A, B, C zeigen im Phasenbild kaum Kontrastunterschiede. D wird hingegen dunkel abgebildet. Nach 23 Std. Reifung der Strukturen (Teilbilder b) Topographie- und d) Phasenbild) kann man eine deutliche Vergrößerung der mit A gekennzeichneten Zonen erkennen. Schicht B erscheint mit Gräben und größeren Löchern dekoriert. An manchen Stellen erkennt man geradlinige, leicht gebogene Objekte (F-im Inset) mit ca. 500 nm lateraler Ausdehnung. Fläche C ist völlig aufgerissen und bis auf eine große, längliche Insel ist sämtliches Material offensichtlich aus diesem Bereich diffundiert.

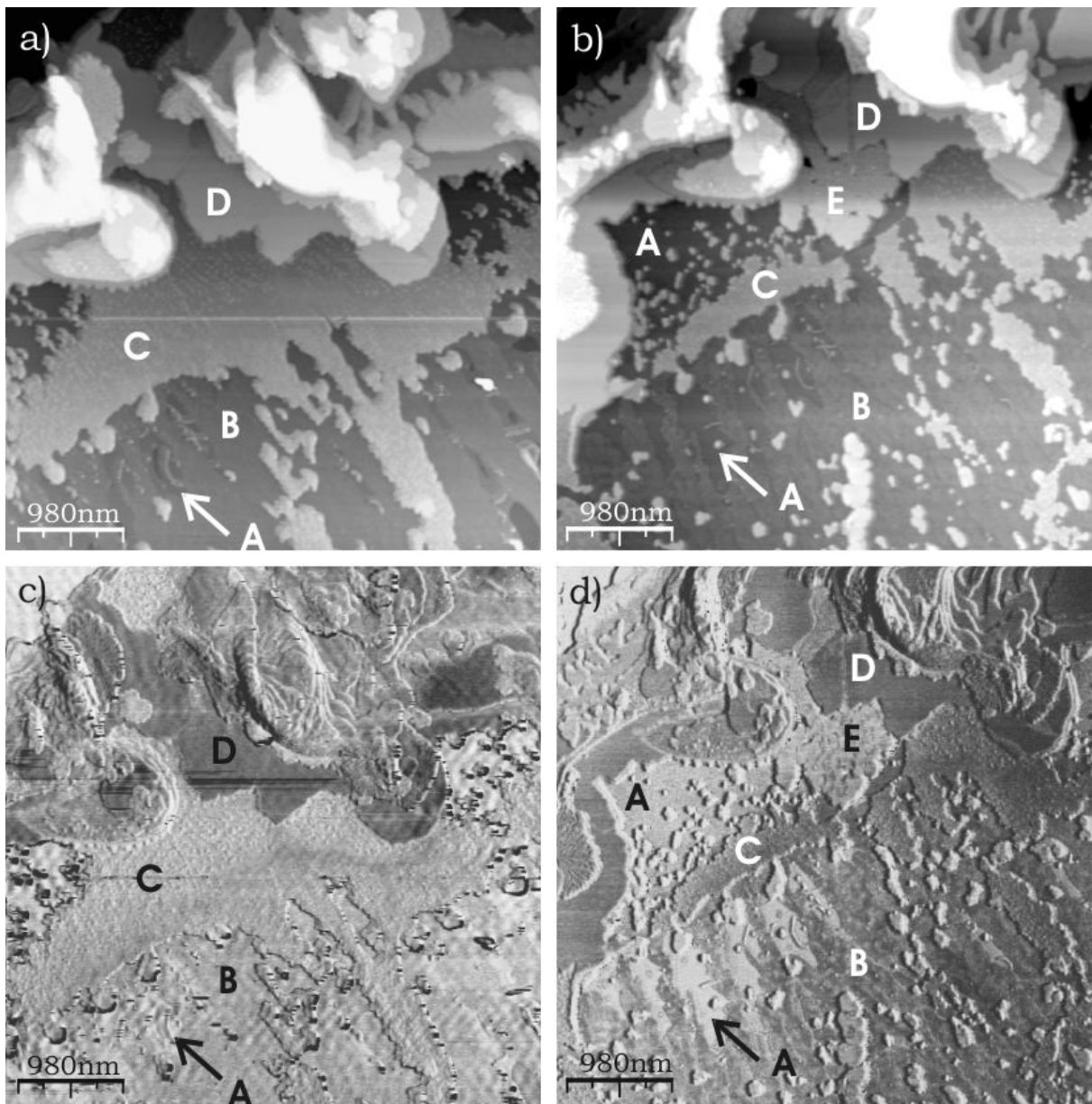


Abb. 5.99: AFM-Aufnahme des Reifungsprozesses des OC-Films auf der Mica-Oberfläche nach Verdampfung des LSM Chloroform a) und c) und nach 20 Stunden b) und d).

Es stellt sich natürlich die Frage nach dem Verbleib der Masse an OC. Fragmente der Lage

C sind in Teilbild b) als Zone E bezeichnet. Sie zeigen schon im Topographiebild b) die gleiche Höhe über der Substratoberfläche wie Zone D, doch scheint diese neue Fläche nicht sehr homogen ausgebildet zu sein, man erkennt kleine Löcher in dieser Lage. Dementsprechend zeigt auch das Phasenbild d) unterschiedliche Helligkeitsabstufungen für beide Zonen. Dies deutet bei gleicher Höhe über der Substratoberfläche auf eine unterschiedliche chemische Umgebung hin. Die Löcher lassen vermuten, dass in Lage E die Moleküle nicht derart dicht gepackt vorliegen wie in D. Die Strukturen ab der vierten Lage zeigen keine Veränderungen.

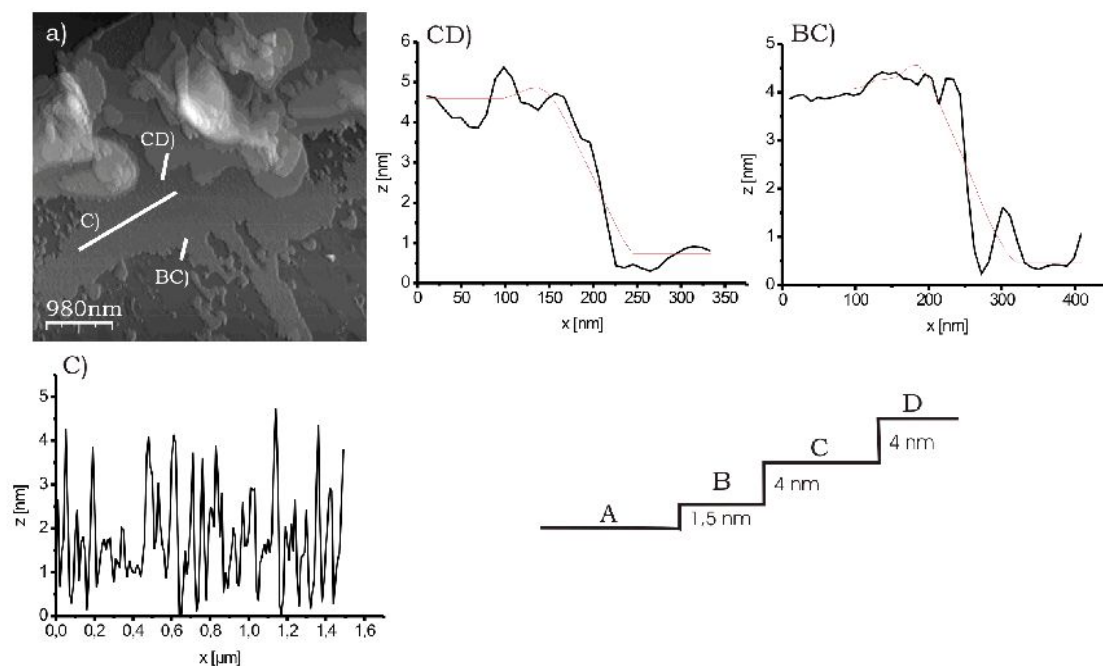


Abb. 5.100: AFM-Höhenprofile der aus Chloroform präparierten OC-Filme auf Mica direkt nach vollständiger Verdampfung des LSM.

Doch kommen wir kurz zurück zu den zu Anfang der Messung beobachteten Strukturen. In Abb. 5.100 sind die entsprechenden Linescans der unteren Schichten mit weißen Balken in a) markiert. Für den Übergang von Zone A nach B aus Abb. 5.99 ist ein Höhenprofil in Abb. 5.101 gezeigt. Diese Stufenkante ist $1,53 \text{ nm} \pm 0,1 \text{ nm}$ hoch und die Höhenmodulation der Oberfläche ist mit bis zu $0,75 \text{ nm} \pm 0,1 \text{ nm}$ erkennbar. Die max. Dicke der Schicht liegt weit unterhalb der Moleküllänge eines „all trans“ konfigurierten OC-Moleküls.

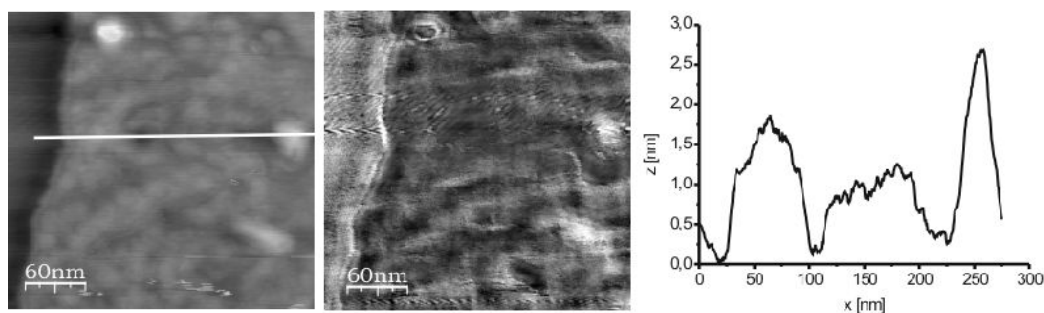


Abb. 5.101: AFM-Topographie- und Phasenbilder einer OC beschichteten Mica-Oberfläche. Vergrößerungen der B-Zone aus Abb. 5.99 und Invarianz des Phasenkontrastes.

Die molekulare Anordnung innerhalb dieser Lage kann in Zusammenhang mit einem bei Raumtemperatur adsorbierten Wasserfilm auf der Probe gebracht werden. Bedingt durch Luftfeuchtigkeit bildet sich sehr schnell eine Wasserschicht auf dem Mica-Substrat aus. In der Literatur [SED00], [SUZ05] wird von einer bis zu 2 nm hohen Wasserschicht bei 50% RF etwa 5 Minuten nach Probenpräparation berichtet. Ein Wasserfilm sollte aufgrund starker Adhäsionskräfte einen sehr deutlichen Einfluss auf die AFM-Sonde ausüben und wird auch für diese AFM-Messungen beobachtet. Ein mögliches Szenario für die Adsorption von OC ist also eine vorhandene Lage von Wassermolekülen auf der Mica-Oberfläche, in der eine anisotrope Lage OC gelöst ist. Hierbei ist die Ausrichtung der aliphatischen Kettensegmente zufällig. Die OH-Gruppen des Alkohols sind über Wassermoleküle an die Mica-Oberfläche gebunden.

Der Übergang von Lage B nach C ist im Höhenprofil BC) der Abb. 5.100 dargestellt und entspricht mit $3,7 \text{ nm} \pm 0,2 \text{ nm}$ einer Schicht von orthogonal zur Oberfläche ausgerichteten OC-Molekülen. Für die Fläche D kann aus dem Höhenprofil CD) eine Stufenhöhe von ebenfalls $3,6 \text{ nm} \pm 0,2 \text{ nm}$ über der Lage C festgestellt werden. Diese monomolekular hohen Stufen deuten an, dass die aliphatischen Reste die Grenzfläche zur Atmosphäre bilden. Auf C erkennt man im Höhenprofil C) kleine Cluster, die keinen zusammenhängenden Film ausbilden. In Lage D bilden auch die aliphatischen Reste die fest/Luft-Grenzfläche und zeigen von der Oberfläche weg. Hier ist aber im Gegensatz zur Lage C eine stabile OC-Doppellage ausgebildet worden wobei sich die OH-Gruppen zwischen den Molekülen befinden und dort Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden können. Lage C stabilisiert sich durch intermolekulare Wechselwirkungen zu den Wassermolekülen.

Nach einer Wartezeit von 23 Stunden und erneuter AFM-Messungen fällt auf, dass die mit A markierte Fläche in Abb. 5.99 b) deutlich größer geworden ist, äquivalent zur Abnahme der Fläche B. Fläche C ist bis auf einige längliche kleinere Inseln zusammengeschrumpft. Die Stufe von Zone A auf Zone B (Abb. 5.101) entspricht nun etwa 4 nm. Der Übergang von Zone B auf Zone C erfolgt auch mit ca. 4 nm und ist im Linescan CBE der Abb. 5.102 zu sehen und auch der Schritt auf Zone E mit kann mit ca. 4 nm erkannt werden (CBE). Die Stufe von Zone B auf D ist 8 nm hoch. Dies bedeutet Zone E ist Element der Fläche D. Die Höhe der Fläche D bleibt unverändert (Linescan 5.102 CBE). Sie stellte bereits zu Beginn und auch am Ende der Reifung eine stabile Bilagenstruktur dar mit den OH-Gruppen zwischen den beiden Molekülschichten. Zonen D und E liegen direkt auf Zone C auf. Hier klärt sich zum einen die Frage, wohin das Material aus Zone C diffundiert ist. Durch Diffusion von Wasser Molekülen aus der B-Zone lösen sich die instabilen Bereiche der C-Zone auf und es kommt zur Ausbildung stabiler Doppellagen der E-Zone. Für die anisotrope Phase B wird daher angenommen, dass es zur Phasentrennung kommt und Moleküle auf die C-Schicht diffundieren und dort die Lage E bilden. Der Verbleib des postulierten Wassers ist unklar. Damit wird auch deutlich, dass die Moleküle der C Lage mit den aliphatischen Resten die Terminierung dieser Lage und somit die Oberflächenenergie bestimmen. Darauf ordnet sich zunächst eine Lage Moleküle an, deren apolare Kettenglieder in Richtung der B-Zone orientiert sind und es entsteht die C-Zone. Darauf adsorbiert dann eine weitere Lage OC mit Orientierung der polaren OH-Gruppen in Richtung der polaren Oberflächenterminierung und es entstehen D- und E-Zonen. Zudem zeigen die Phasenbilder der vermeintlich freien Oberfläche und der Zone D nach Reifung ähnlichen Kontrast. Dies ist ein Hinweis auf eine identische Phasenlage mit annähernd gleicher Oberflächenhärte bzw. -energie im

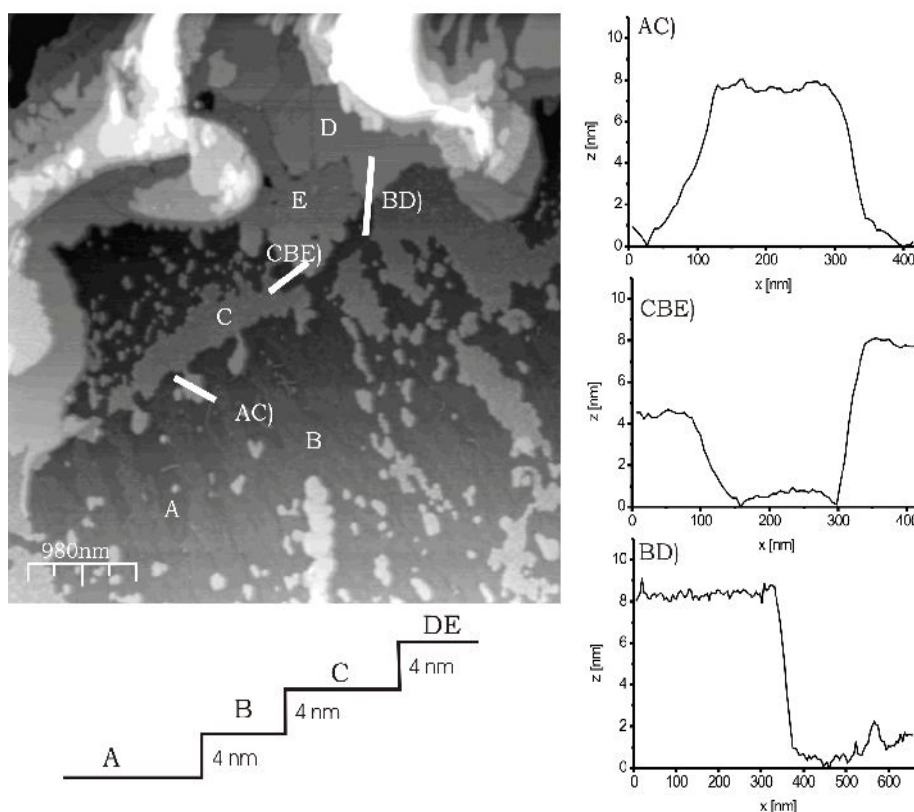


Abb. 5.102: Höhenprofile unterschiedlicher OC Phasen auf Mica 23 Stunden nach der Präparation aus Chloroform.

Vergleich zur relativ weichen Oberfläche der Zone E; Ein weiterer indirekter Beweis nicht dichtest gepackter Moleküllagen der Zone D. Die Stabilität der Zone C ist gering, solange sie nicht durch die Ausbildung einer Doppellage stabilisiert wird. Dies erhärtet die Annahme einer ungeordneten Zone B, deren OC-Moleküle und Wasser keine stabilen Aggregate auf der Mica-Oberfläche ausbilden können. Die Auflösung der Zone B erfolgt in einem charakteristischen Streifenmuster, wie es auch im Topographiebild der Abb. 5.102 erkannt werden kann. Ob in Zone A noch Wassermoleküle auf der Oberfläche vorhanden sind, ist unbekannt.

Eine detaillierte Darstellung der auf der Mica-Oberfläche adsorbierten B-Schichten von OC ist in den Abb. 5.103 und 5.101 gezeigt. Schon in den Topographiedaten der Abb. 5.103 a) sind Inhomogenitäten der Oberfläche des Films zu erkennen. Der Phasenkontrast in Teilbild b) zeigt ergänzend scharf abgegrenzte Bereiche heller Färbung gegenüber dunkel dargestellten Bereichen. Die hellen Bereiche werden als freie Mica Oberfläche angesehen, die dunklen als mit OC beschichtete Bereiche. Innerhalb der dunklen Bereiche werden Gräben und die freie Mica-Oberfläche beobachtet. Diese Filmstruktur ähnelt einer „Dewetting Layer“.

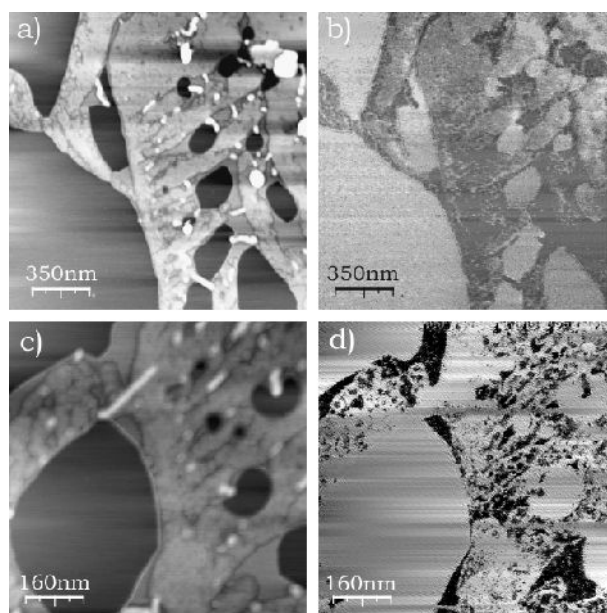


Abb. 5.103: AFM-Topographie- und Phasenbilder eine OC beschichteten Mica-Oberfläche. Vergrößerungen der B-Zone aus Abb. 5.99.

Die molekulare Struktur innerhalb Schicht B ist nicht als dichteste Packung zu definieren, vielmehr stellt sie eine offene Struktur dar, wie sie in ähnlicher Form schon für die OC-Beschichtung von Silizium aus Chloroform entdeckt wurde (siehe auch Abb. 5.86). An dieser Stelle wurde eine Tieftemperatur-Rotatorphase vorgeschlagen, innerhalb derer die Moleküle orthogonal zur Oberfläche orientiert sind und in einer all-trans-Konformation vorliegen. Die Stufenhöhen im Fall der OC-bedeckten Mica-Oberfläche entsprechen in keiner Weise dieser Phase, vielmehr müssten sie stark verkippt auf der Oberfläche vorliegen oder sogar um beliebig viele C–C Bindungen rotiert sein, entgegen einer all-trans-Konformation bei Raumtemperatur. Eine Hypothese für diese Beobachtung geht einher mit den unterschiedlichen Oberflächenenergien der Substrate Siliziumoxid und Mica. Während auf oxidierten Siliziumoberflächen Diffusion möglich ist, gilt dies für die polare, partiell negativ geladene Mica-Oberfläche nur eingeschränkt. So erkennt man Bereiche, die nach Reifungsprozessen frei von OC-Molekülen sind und sehr homogen erscheinen.

Es stellt sich auch die Frage, ob die Zonen C, D, E auf Zone B aufliegen, also ob B eine Zwischenschicht zwischen A und den benachbarten Zonen darstellt. Dies kann verneint werden, da die Linescans dieser Bereiche z. B. für Linescan d) in Abb. 5.102 auf der Zone A beginnen und keine Aufweitung der ersten Lage zeigen. Daher liegen die nach Reifung entstandenen Ebenen direkt auf Zone A auf. Weiterhin wird ein Wachstum während des Reifungsprozesses über eine Bilage nicht beobachtet, wie z.B. eine Höhenzunahme bei den bereits vorhandenen dreidimensionalen Strukturelementen (Abb. 5.102).

Eine Konzentrationserhöhung von 1 mg auf 10 mg OC/ml Lösungsmittel zeigt keine weiteren Veränderungen der Strukturen nach Reifung, nur das Wachstum in Lösung, wie es auch in den REM-Daten in Abb. 5.60 gezeigt ist führt zur vermehrten Ausbildung von klassischen Paraffin Rhomben, die aber auch in Lösung entstehen können und dann auf die Oberfläche absinken.

5.4.3.2 Octacosan-1-ol aus Ethanol auf Mica

Für die Beschichtung der Mica-Oberfläche mit OC-Molekülen aus Ethanol zeigt sich eine durch Wachstum von Rhomben dekorierte Oberfläche. Das Höhenprofil in Abb. 5.104 zeigt eine etwa 80 nm hohe Struktur, die sich aufgrund eines axialen Versatzes schraubenförmig von der Substratoberfläche entfernt. Weiterhin fällt eine Dekoration der Mica-Oberfläche durch großflächig homogen gewachsene Filme auf. Auf diesen Filmen sind keine weiteren Strukturen zu finden, weitere Nukleation hat hier nicht stattgefunden.

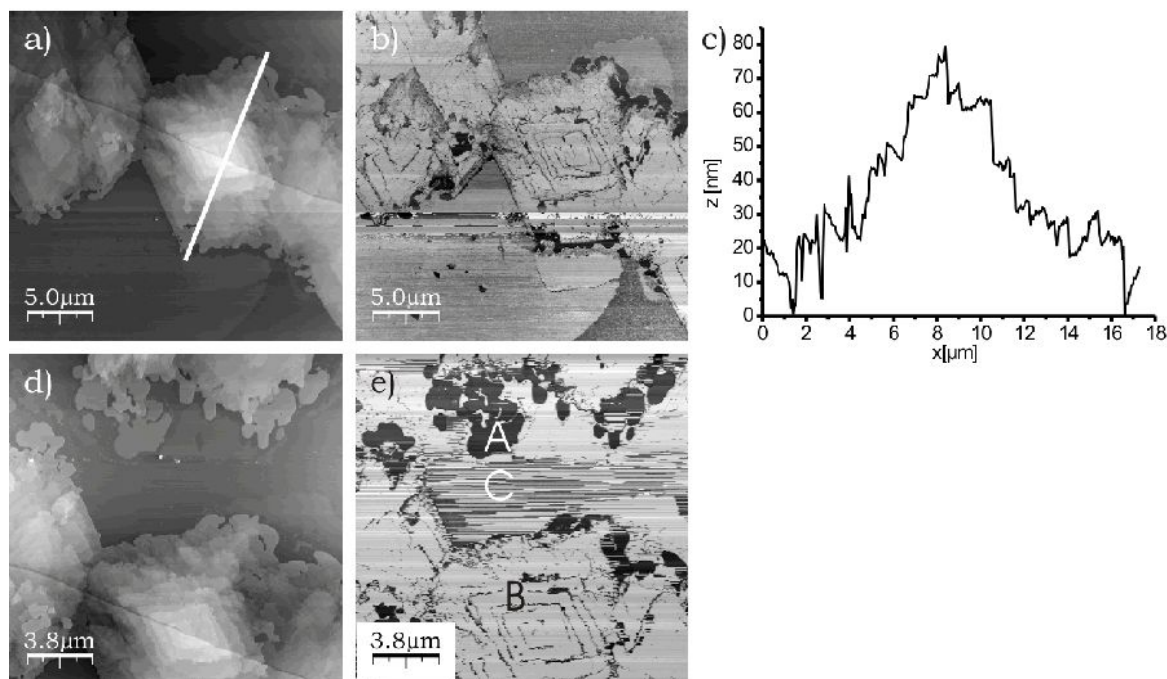


Abb. 5.104: AFM-Aufnahmen einer OC-beschichteten Glimmer-Oberfläche nach Verdunstung des Lösungsmittels Ethanol. Analyse der Schraubenversetzungen.

Das Auftreten von Schraubenversetzungen (Vergrößerung in Abb. 5.106) ist ein typischer Gitterdefekt für kristallisierte langkettige Alkane und Alkanole und hängt direkt mit der Übersättigung, d.h. mit der Verdampfungsrate des Lösungsmittels und damit der Systemtemperatur zusammen. Diese Übersättigung bestimmt die Wahrscheinlichkeit des Auftretens von Stapelfehlern, wie z.B. die des Spiralwachstums. Die Morphologie der Kristalle korrespondiert mit der orthorhombischen Raumgruppe $Pca2_1$. Die $\{001\}$ -Ebenen bilden die Ober- und Unterseiten der Kristalle, demnach ist die Stufenhöhe von $3,8 \text{ nm} \pm 0,2 \text{ nm}$ typisch für eine monomolekular hohe Schicht dieser Struktur [Höhenprofil in Abb. 5.105 c)]. Die spitzen Winkel der Lage der Spiralversetzungen können zu $68^\circ \pm 1^\circ$ vermessen werden bzw. $112^\circ \pm 1^\circ$ für die angrenzenden stumpfen Winkel. Interessanterweise ist der beobachtete „Burgers Vektor“⁴⁰ immer entsprechend einer Moleküllänge in der Stapelfolge als c-Achse beschrieben. Die Frage stellt sich, warum der Betrag dieses Vektors nicht nur ein Vielfaches einer C-C-Bindungslänge beträgt, wie es bei Schraubenversetzungen als Stapelfehler anzunehmen wäre. Eine Schichthöhenanalyse (Abb. 5.105) am Rand der Schraubenversetzung zeigt das Vorkommen von monomolekular hohen Terrassen und auf

40 Kennzeichnet zusammen mit der Richtung einer Versetzungslinie die geometrischen Eigenschaften einer z.B. Schraubenversetzung.

diesen aufgewachsene Bilagen von OC.

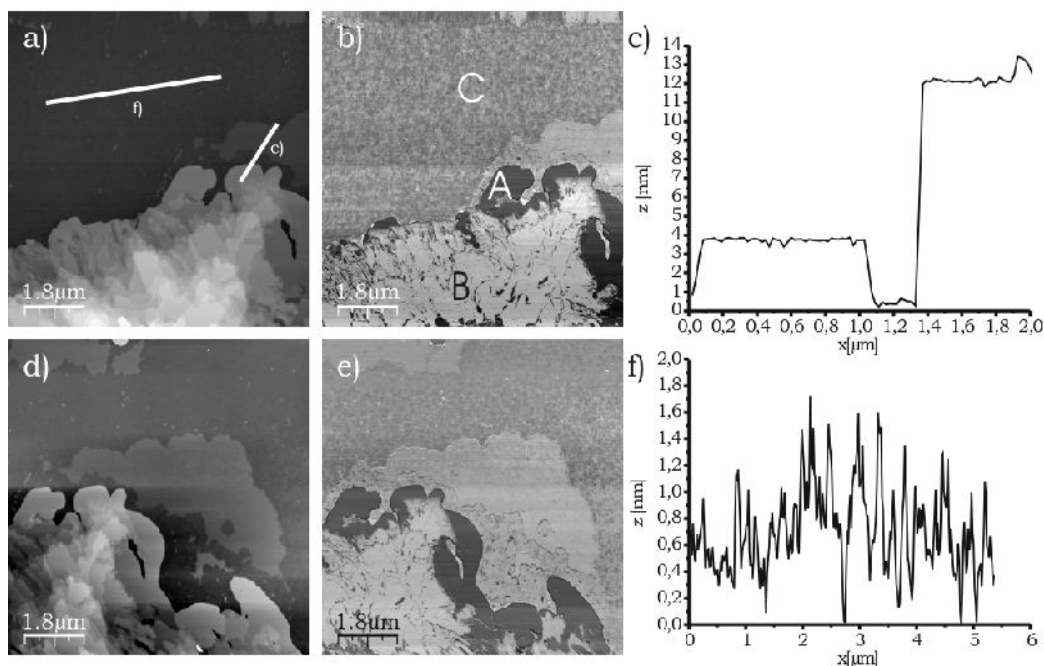


Abb. 5.105: AFM-Aufnahmen einer OC-beschichteten Glimmer-Oberfläche nach Verdunstung des Lösungsmittels Ethanol. Analyse unterschiedlicher molekularen Schichten auf dem Substrat.

Die Phasenbilder b) und e) zeigen einen charakteristischen Phasenkontrast, aus dem man die Ausrichtung der funktionellen Gruppe des Alkohols, entweder in Richtung zum Substrat oder zur AFM-Spitze, feststellen kann. In b) sind drei unterschiedliche Kontraste mit Buchstaben A bis C gekennzeichnet. Bereich C entspricht OC-Molekülen auf der Glimmer-Oberfläche, die über Wasserstoffbrücken an die oxidische Oberfläche gebunden sind. Diese Wasserstoffbrückenbindungen limitieren die Diffusion der Moleküle über die Substratoberfläche. C zeigt nur homogene Bereiche, die direkt an Zone A angrenzen, ansonsten besteht sie aus zufällig angeordneten Clustern. Der aliphatische Rest der Moleküle zeigt in Richtung der AFM-Spitze, der Phasenkontrast bzw. die Wechselwirkung mit der Spitze ist gering. Zone A beschreibt den Bereich größter Wechselwirkung. Obwohl hier eine Doppellage auf einer Monolage aufliegt, sind die OH-Gruppen nach außen gerichtet. Eine Erklärung für dieses Verhalten kann eine Ausfällung aus Lösung sein, wobei eine Orientierung der OH-Gruppen zur Lösungsmittelgrenzfläche hin energetisch favorisiert ist. So entstehen OH terminierte Bilagen, die auf die Oberfläche fallen. Die nächsten Lagen der Inseln aus Zone B sind wieder ähnlich kontrastiert wie Zone C. Hier sind die Alkylreste als Grenzfläche anzunehmen. Ein ähnliches Verhalten wird auch durch d) und e) der Abb. 5.105 beschrieben.

Das Wachstum in Lösung und die Entstehung von Schraubenversetzungen kann wie folgt beschrieben werden. In Abb. 5.107 sind zwei Lagen von OC in einem verdampfenden Tropfen dargestellt. Ein „Slip Stick“-Mechanismus wird für dieses Szenario ausgeschlossen. Zu Beginn ist der Tropfen noch über den Lagen vorhanden. Obwohl Gravitation nicht ausgeschlossen werden kann, wird auf die obere Lage scheinbar keine Kraft ausgeübt, sie bleibt intakt. Sie knickt nicht ab. Verdampft der Tropfen, bleibt ein Rest des Lösungsmittels zwischen oberer Schicht und Substrat erhalten. Adhäsionskräfte zwischen der Lage OC und des verdampfenden Lösungsmittels bewirken ein Abknicken der Schicht. Nach einiger Zeit

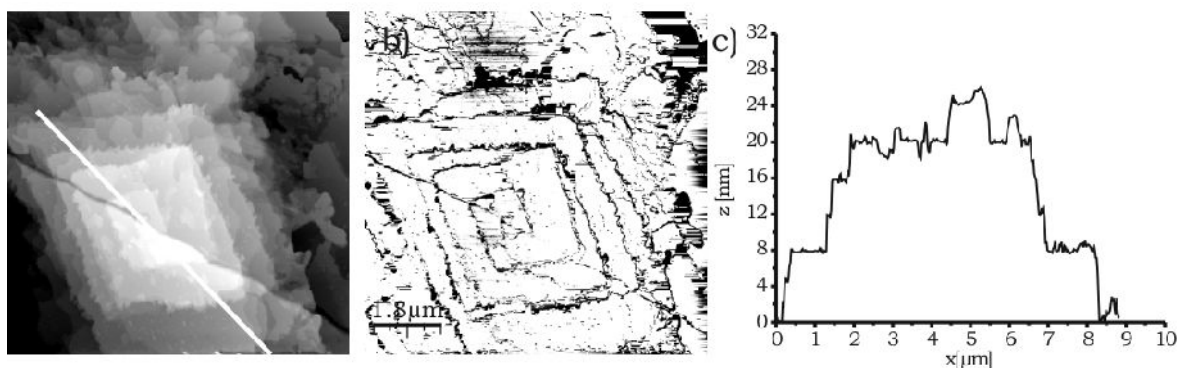


Abb. 5.106: AFM-Aufnahme einer OC-beschichteten Glimmer-Oberfläche nach Verdunstung des Lösungsmittels Ethanol. Detaildarstellung einer Schraubenversetzung an einem OC-Rhombus a), nach Filterung und Kantenbetonung b), Höhenprofil c).

verdampft auch das restliche Lösungsmittel und starke adhäsive Kräfte verschieben die Molekülreihen derart, dass sich die obere den Konturen der unteren Lage anpasst. Diese Lage bricht nicht, da ein kritischer Wert der Scherung für die Versetzung nicht überschritten wurde. Aus dieser Beschreibung resultiert ein Versatz innerhalb der Schichten. Teile der Schichten können zusammenwachsen, so dass eine typische Schraubenversetzung entsteht (vergleiche hierzu Abb. 3.19).



Abb. 5.107: Stadien des Kristallwachstums in einem verdunstenden Tropfen unter der Annahme, dass der Tropfen nicht kontrahiert.

5.4.3.3 Octacosan-1-ol aus Phenylheptan auf Mica

Für die Beschichtungen einer Mica-Oberfläche aus Phenylheptan wurden analog zu den vorangegangenen Messungen unterschiedliche Konzentrationen von Octacosan-1-ol eingesetzt. Die Präparation einer Oberfläche mit einem Gehalt von 0,1 mg/ml Phenylheptan ist in Abb. 5.108 gezeigt und führt zu vergleichbaren Strukturen wie auf der Siliziumoxidoberfläche. Das primäre Strukturelement ist ein großer Rhombus, dessen Stufenkanten irregulär und zerklüftet erscheinen. Neben dem Rhombus wirken großflächige Areale der Mica-Oberfläche homogen bedeckt. Dieser Film wirkt in direkter Umgebung der Inselränder aufgerissen. Auf diesem Film liegen kleine Cluster auf, die als Keime weiteres Filmwachstum auslösen. Man erkennt diese an den hellen Spots im Topographiebild a) der Abb. 5.108 und den daran angewachsenen Filmen. Im Phasenbild b) sind die Zonen des aufgerissenen Films als dunkel abgebildete Zonen um die Inselränder herum erkennbar. Der zuvor beschriebene Film zeigt den gleichen hellen Kontrast wie der Rhombus. Auffällig erscheinen die Cluster und die daran aggregierten Schichten, die vom Kontrast her mit dem aufgerissenen Film vergleichbar sind.

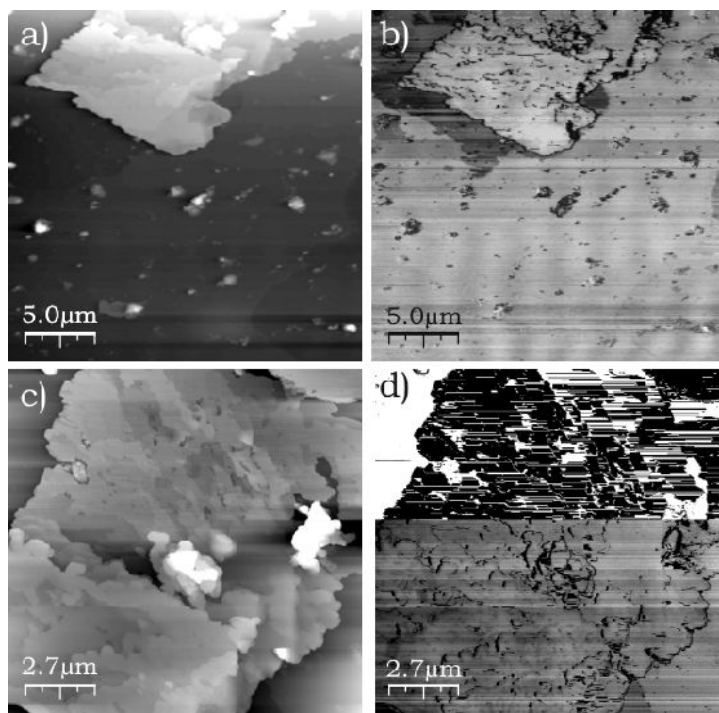


Abb. 5.108: AFM-Übersichtsaufnahme möglicher Strukturen von OC aus Phenylheptan auf Mica (Lösungskonzentration 0,1 mg/ml).

In den Teilbildern c) (Topographie) und d) (Phase) der Abb. 5.108 sind Detailvergrößerungen der Inseloberfläche gezeigt. Defekte in Form von nicht vollständig geschlossenen Lagen und irregulären Stufenkanten dominieren die Oberfläche. Das Phasenbild zeigt, bis auf kleine Einschlüsse, keine Inhomogenitäten. Strukturen gleicher Höhe liegen scheinbar in einer definierten Phase vor. Die gleiche „weiche“ Eigenschaft zeigt der Film, der Teilbereiche der Oberfläche bedeckt. Insel und Film sind daher in ihrer chemischen Konstitution ähnlich oder identisch und beschreiben ein und dieselbe Phase.

Ganz anders verhält sich dagegen die Zone um den Rand der Insel in der linken oberen

Ecke von c) und d). Dieser Bereich im Phasenbild ist sehr hell abgebildet und zeigt im Vergleich zur Inseloberfläche einen als „hart“ zu beschreibenden Teil der Oberfläche. An dieser Stelle kann die freie Mica-Oberfläche vermutet werden. Im unteren Teil von d) ist die Oberfläche aufgrund eines Scanartefaktes im Phasenkontrast verändert dargestellt. Dennoch ist hier der Kontrastunterschied zwischen Insel, Film und freier Oberfläche noch deutlich wahrzunehmen.

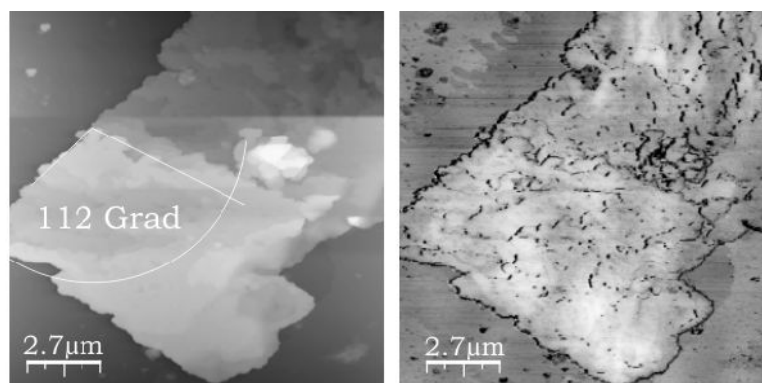


Abb. 5.109: AFM-Topographie- und Phasendaten eines OC-Rhombus auf Mica aus Phenylheptan.

Im Rhombus auf Mica sind die Stufenkanten in einem stumpfen Winkel von 112° (Abb. 5.109) der klassischen für OC beobachteten Kristallform orientiert. Dies zeigt, dass die OC-Moleküle bzw. deren Selbstaggregation den Habitus der Rhomben bestimmt. Bei unzureichendem Materialtransport aus Lösung wachsen die Schichten unvollständig, einzelne Wachstumszentren können nicht mehr koagulieren.

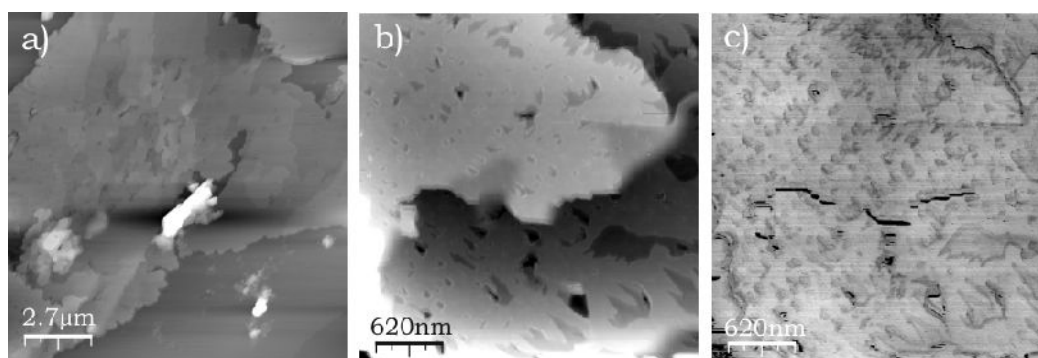


Abb. 5.110: AFM-Aufnahmen des inhomogenen Wachstums von OC aus Phenylheptan auf Mica.

Wie schon beschrieben, sind die Oberflächen mit Defekten behaftet. Bei weiterer Vergrößerung erkennt man trigonale Strukturelemente (Abb. 5.110). Vorzugsweise werden Winkel zwischen 28° und 32° beobachtet. Für das Wachstum von OC-Kristallen aus Phenylheptan konnte bereits festgestellt werden (Kapitel 5.4.1.3, OC auf HOPG aus Phenylheptan), dass sich Lösungsmittelmoleküle in Lagen zwischen den n-Alkohol-Molekülen befinden (siehe auch Abb. 5.112, Erklärung dort). Die Nukleation weiterer n-Alkohol-Moleküle *auf* ausgebildeten Schichten ist im Gegensatz zur Aggregation *in* der Schicht ein äußerst langsamer Prozess, daher kommt es bei ausreichendem Materialfluss aus Lösung zum schnellen Wachstum der Schichten. Der nächstschnellere Adsorptionsschritt ist der des Lösungsmittels auf den Schichten. Entsteht ein neuer Keim und stagniert der Materialfluss aus der

Lösung (Verarmungszone innerhalb der Lösung in direkte Nähe zum Keim), kann Phenylheptan scheinbar in die Schichten bzw. an den Stufenkanten adsorbieren und dadurch den Habitus der Kristalle bestimmen. Diese Beobachtungen beschreiben eine Hierarchie der Stabilität der Adsorption.

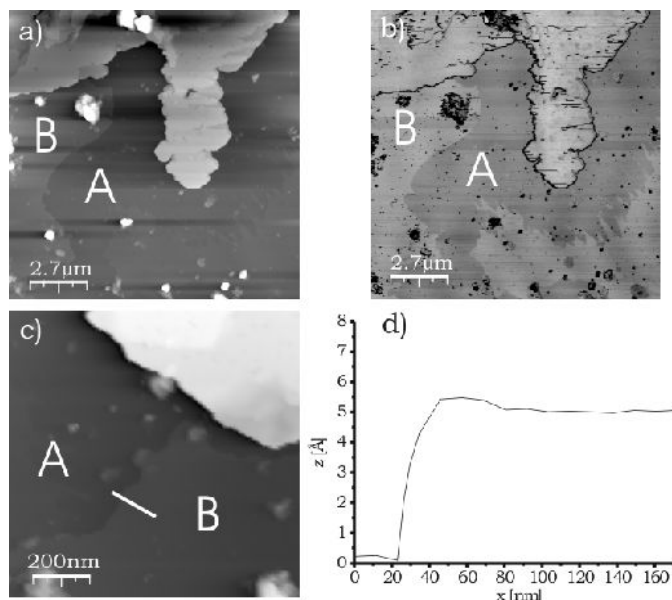


Abb. 5.111: AFM-Aufnahmen einer OC-bedeckten Mica-Oberfläche mit Verarmungszonen nach Reifung.

Ein weiterer interessanter Aspekt ergibt sich bei genauerer Betrachtung der um die Insel herum adsorbierten Moleküllage (Abb. 5.111). Ein Bereich in direkter Nachbarschaft zur Insel scheint aufgelöst. Dieser Effekt kann einem Reifungsprozess zugeschrieben werden. Diese Art von Reifung passiert offensichtlich in Gegenwart der Lösung, da nach Verdampfung des Phenylheptans bislang keine Diffusion von Molekülen beobachtet werden konnte. Für die Reihenfolge der Adsorption, ob zuerst Phenylheptan und dann OC oder umgekehrt, kann direkt kein Beweis gefunden werden. Aber wie in Abb. 5.111 anhand des Höhenprofils in Teilbild d) zu erkennen ist, befinden sich mindestens zwei-vier Lagen der Lösungsmittelmoleküle unter oder auf dem OC-Film. Innerhalb des Films sind die OC-Moleküle orthogonal zur Oberfläche des Micas ausgerichtet (Zone B in Teilbildern a) und b) und c); A entspricht der angenommenen freien Mica-Oberfläche, da der Phasenkontrast auf eine „harte“ Oberfläche schließen lässt). Die Schichtdicke einer flach adsorbierten Monolage Phenylheptan ist nicht genau ermittelbar, da bislang nicht bekannt ist, bis zu welchem Grad der Phenylring zum aliphatischen Rest im Falle einer Adsorption verdreht wird; daher die ungenaue Annahme von mindestens zwei bis maximal vier Lagen. Doch im Falle der direkten Adsorption des Lösungsmittels auf der Mica-Oberfläche kann der eingetretene Reifungsprozess erklärt werden. Für Moleküle, die direkt mit der OH-Gruppe an die Mica-Oberfläche gebunden sind, ist die Aktivierungsbarriere für eine Diffusion zu hoch. Diese Moleküle sollten irreversibel adsorbiert sein. Befinden sich aber eine oder zwei Lagen Phenylheptan unter den OC-Molekülen, kann dies die Aktivierungsbarriere derart senken, dass eine Diffusion möglich wird. Im Phasenbild b) erkennt man deutlich die streifige Ausbildung der Phasengrenze des Films. Diese Strukturen zeigen an den spitzen Winkeln zwischen 28° und 32° . Diese Überstruktur ist eindeutig einer geordneten und hochperiodischen Monolage, Bilage oder Multilage des Lösungsmittels zuzuschreiben. Wie schon

erwähnt, ist über die Ausbildung von Überstrukturen von Phenylheptan auf Substraten nichts bekannt. Dies wäre ein erster qualitativer Eindruck dessen, was auf einem hochpolaren Substrat geschehen kann. Die vorhandene Wechselwirkung des Lösungsmittels mit den OC-Molekülen kann anhand einer Kokristallisation festgestellt werden, die durch Abb. 5.112 angedeutet wird.

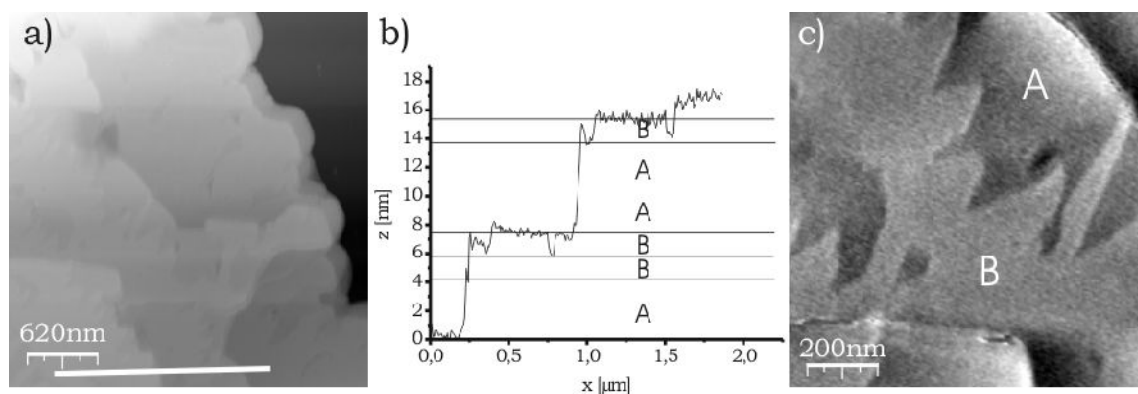


Abb. 5.112: AFM-Detailaufnahmen einer mit OC bedeckten Mica-Oberfläche mit inkorporiertem Lösungsmittel nach Reifung aus Phenylheptan.

Hier ist ein Höhenprofil b) der topographischen Daten in einem mit einer weißen Linie markierten Bereich von Teilbild a) vermessen worden. Einzelne Lagen sind mit A gekennzeichnet, Doppelstufen mit AA. Sie entsprechen orthogonal zur Oberfläche angeordneten OC Lagen mit $3,6 \text{ nm} \pm 0,4 \text{ nm}$. Die mit B gekennzeichneten Lagen entsprechen Lagen aus Phenylheptan, sind $1,5 \text{ nm} \pm 0,4 \text{ nm}$ hoch und bestehen aus zwei bis vier Lagen Phenylheptan als Schicht zwischen den OC-Molekülen. Dieses Höhenprofil lässt einen Rückschluss auf die Anordnung der OH-Gruppen zu. Sie liegen jeweils zwischen zwei OC-Lagen. Die aliphatischen Reste zeigen in Richtung der Phenylheptanschicht. Abb. 5.112 c) zeigt eine Vergrößerung der Phenylheptan-Lage in Koexistenz mit den OC-Lagen.

5.4.3.4 *Zusammenfassung der AFM-Messungen auf Mica*

Die auf Mica durch Beschichtung mit OC aus Chloroform entstandenen Strukturen zeigen primär das erwartete Lagenwachstum. Die vermessenen Schichtabstände deuten auf eine orthogonale Ausrichtung der Moleküle in Bezug zur Substratoberfläche. Die erste Lage Moleküle adsorbiert mit ihrer Alkoholfunktion an den oxidischen ungesättigten Atomgruppen der Mica-Grenzfläche. Mit einer Periodizität der Sauerstofftetraeder innerhalb der Mica-Oberfläche von 0,498 nm kann im Fall der Adsorption eine dichte Packung aus orthogonal zur Oberfläche orientierten Molekülen angenommen werden. Ab einer Grenze von 9 Lagen kommt es zur Ausbildung einer „Kumulus“-Struktur aus amorph aggregierten OC-Molekülen. Das Lagenwachstum kann für Beschichtungen aus allen verwendeten Konzentrationen beobachtet werden. Vergleicht man dieses Verhalten mit den auf Siliziumoxid entstandenen Strukturen, wo nicht die magische Lagenanzahl von 9 beobachtet wurde, kann durchaus ein epitaktischer Bezug der Moleküle während der Nukleationsphase und ebenfalls eine orthogonale Orientierung der Moleküle angenommen werden. Eine dichte Packung der Moleküle bei OH-Adsorption auf der Oberfläche in der ersten Lage ist von Wasserstoffbrückenbindungen geprägt. Hier sind durchaus Defekte und kohärente Grenzbereiche erkennbar (siehe auch Abb. 5.85) und die Struktur kann als eine Tieftemperatur-Rotator-Phase bezeichnet werden. Diese äußert sich im Vergleich zur orthorhombischen Elementarzelle in größeren Gitterkonstanten innerhalb der OC-Lage. Die ausgeprägten, irregulären Stufenkanten sind durch Diffusion von Molekülen über die Lagen des OC-Films nach Verdampfung des Lösungsmittels entstanden. Für diese Diffusion ist solvatisierendes Chloroform verantwortlich, welches nach Verdampfung der flüssigen Phase immer noch in geringen Konzentrationen an den Molekülen physisorbiert ist. Ethanol als Lösungsmittel stabilisiert molekulare Bilagen derart, dass OH-terminierte Inseln auf der Oberfläche stabilisiert werden. Vermutlich sind diese Inseln ohne Kontakt zur Oberfläche entstanden, eher kann eine Nukleation und Wachstum im Lösungsmittelvolumen angenommen werden.

5.5 *Zusammenfassung der Ergebnisse für die Selbstorganisation von Octacosan-1-ol Molekülen nach Applikation aus Lösung*

Unter variierenden Adsorptionsbedingungen, wie Lösungsmittel und Substrat, zeigt der langkettige, primäre Alkohol OC eine Vielfalt molekularer Muster und Phasen, die eine molekulare Abstufung der Ordnung für diese Systeme beschreiben. Ob eine Kristallisation stattfindet, wird durch die Größe der Nukleationsfrequenz und die Abkühlungsrate durch verdampfendes Lösungsmittel in dünnen Schichten der Lösung über der Substratoberfläche bestimmt. Die erste Stufe des Kristallwachstums ist die Formierung eines stabilen Nukleus, der als kleinste Einheit des zu kristallisierenden Materials das weitere Wachstum bestimmt. Der Nukleus entsteht aus zufälliger Agglomeration einer gewissen Anzahl von Molekülen in Lösung oder an der Grenzfläche eines Substrates, einem Defekt oder Fremdkörper. Die Größe für einen kritischen Nukleus ist für viele Materialien bestimmt worden, wobei (mit Ausnahme der Polymere) einige hundert Moleküle in den Bildungsprozess durch molekulare Agglomeration involviert sind [LEU04]. Bildet sich an einem Fremdkörper ein Agglomerat aus Molekülen, kann deren Anzahl für die Ausbildung einer kritischen Größe deutlich kleiner sein als in einem homogenen Nukleus. Sind Defekte an homogenen oder inhomogenen Nuklei vorhanden, werden bevorzugt an diesen Stellen weitere Moleküle adsorbieren, die dort wieder einen Nukleus bilden. Ist die Anzahl der Nuklei hoch, durch z.B. schnelles Verdampfen von Lösungsmittel und dadurch bedingte Übersättigung der Lösungsmittel, ist die Nukleation dem Wachstum bevorzugt. Dies kann durch selektive Blockierung von Adsorptionsplätzen geschehen, oder die Grenzflächenspannung ist zu groß. Ist aber die Energiebarriere der Nukleation vom Betrag her höher als die des weiteren Wachstums, so wird es zur Entstehung großer einkristalliner Strukturen kommen. Effiziente Nukleationszentren sind kristalline Oberflächen wie HOPG oder Mica. Wenn deren Periodizität der zu kristallisierenden Substanz entspricht, wird dort bevorzugt schnelle templatgesteuerte Nukleation beobachtet.

Einmal entstanden, beginnt der Nukleus zu wachsen. Moleküle in der Nähe des Keims diffundieren an Plätze, an denen sie adsorbieren und sich in die kristalline Ordnung des Kristallgitters einfügen. Diese neu entstandenen Stufenkanten oder Kinks sind wiederum aktive Adsorptionsplätze für weitere Moleküle. Der Unordnung/Ordnungs-Übergang ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in der Kinetik des Wachstums. Im Falle der Kristallisation von Octacosan-1-ol wird die Ausbildung einer stabilen Bilage durch Aneinanderreihung von Molekülen in all-trans-Konformation beobachtet. Dieser Prozess ist sehr schnell. Die Ausbildung einer neuen Bilage auf einer bereits vorhandenen ist dagegen langsam. Dazu müsste zunächst ein neuer Keim auf der Oberfläche durch Agglomeration von Molekülen entstehen und die dazu nötige Keimbildungsenergie aufgebracht werden. Unter diesen Bedingungen ist die Ausbildung eines dreidimensionalen Kristalls ein verhältnismäßig langsamer Prozess.

Die Nukleation von OC auf Graphit ist in jedem Fall templatgesteuert (heteroepitaktisches Wachstum). Die aufrechten Strukturen, die durch Wachstum in Lösung entstehen, werden als Platelets definiert. Das Wachstum folgt einem Stranski-Krastanov-Modus. Die Nukleation von Keimen innerhalb des Lösungsmittelvolumens ist im Vergleich zur Nukleation auf der Grenzfläche langsam. Bevorzugt adsorbieren Moleküle an der HOPG-Oberfläche in einer zur Oberfläche parallelen Anordnung. Wie die STM-Messungen auf HOPG zeigten, bilden

sich Monolagen in verkippter (monokliner) oder rechtwinkliger (orthorhombischer) Anordnung. Bereiche der orthorhombischen Monolage dienen als Nukleus für weiteres 3D-Wachstum.

Die Verdampfungsgeschwindigkeit des Lösungsmittels und die dadurch ausgelöste Übersättigung bestimmt das weitere Wachstum der Nuklei. Ein Konzentrationsgradient verläuft von der Oberfläche des Tropfens in Richtung der Substratoberfläche. Am Ort des flüssig/gas-Phasenübergangs kommt es zur Übersättigung der Lösung. Die hinzukommende Unterkühlung der Lösung aufgrund der Verdampfungswärme des Lösungsmittels führt zur bevorzugten Nukleation von Molekülen an dieser Grenzfläche. Im Falle des sehr schnell verdampfenden Chloroforms und der turbulenten Durchmischung des schnell zurückweichenden Tropfens ist die Übersättigung im Volumen und an der Grenzfläche zum Substrat annähernd genauso hoch wie an der Oberfläche des Lösungsmitteltropfens. Dies wird durch die dynamischen lichtmikroskopischen Messungen bestätigt, wo eine Übersättigung an den Rändern des Tropfens teilweise zur Ausfällung des gelösten Stoffes führt. Durch den geringen Einfluss des schwach polaren (Bsp. Polaritätsreihe: Phenylheptan > Toluol > Chloroform > Aceton > Ethanol > Methanol > Wasser), aprotischen Lösungsmittels auf den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt im weiteren Wachstum der Keime erfolgt Wachstum auf der HOPG-Oberfläche in gleicher Geschwindigkeit wie an der Drei-Phasen-Grenze fest-flüssig-gasförmig. Für die beiden anderen Lösungsmittel Ethanol und Phenylheptan kann ein Einfluss auf Nukleation und Wachstum nicht ausgeschlossen werden. An dieser Stelle kann für beide Lösungsmittel eine bevorzugte in-situ-Nukleation und weiteres Wachstum postuliert werden. Aufgrund des Konzentrationsgradienten und einer Blockierung von attraktiven Adsorptionsplätzen auf dem Substrat und an den Nuklei wird die Kinetik der Nukleation und des Wachstums an der Grenzfläche bestimmt, und der maßgeblich geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist die Adsorption von OC durch eine Schicht aus schwach adsorbierten, im Falle des Ethanols wasserstoffbrückenverbundenen, Solvensmolekülen hindurch (siehe auch Kapitel 3)-Strukturen der n-Alkohole). Selbst der aromatische Ring im Phenylheptan kann schwach mit der OH-Gruppe wechselwirken, zudem kommt der Betrag der Wechselwirkungen der aliphatischen Reste. Die höhere Konzentration von OC an der flüssig/gas-Grenzfläche beschleunigt hier das Wachstum im Vergleich zur Substratoberfläche. Keime nukleieren (Homonukleation) und wachsen in Form der klassischen Paraffin-Rhomben. Diese sind defektfrei und meist bimolekular hoch. Für die klassische Paraffinstruktur an der fest/flüssig-Grenzfläche wird meist defektfreies Wachstum beobachtet, wobei Schraubenversetzungen zwar auftreten, diese aber durch Absinken von in Lösung entstandenen Rhomben initiiert werden. Im Falle der Probenpräparation aus Ethanol und Phenylheptan auf HOPG werden weniger vertikal zur Oberfläche orientierte Platelets beobachtet als aus Chloroform-Lösung. Die geringe Anzahl von kritischen Keimen mit parallel zur Oberfläche orientierten Molekülen an der Oberfläche ist ausschlaggebend für die geringere Quantität der Platelets. Zudem wird für die Platelets eine kritische Kristallgröße beobachtet. In Ethanol wurde mittels dynamischer LM sogar die Auflösung von Kristallen in Lösung beobachtet, wobei die Auflösung dieser Kristalle für Chloroform auch nach der Verdampfung des Lösungsmittels beobachtet werden konnte. Zum einen erklärt diese Beobachtung auch die geringe Anzahl von Platelets direkt nach Verdampfung des Ethanols. Zum anderen kann eine kritische Kristallit-Größe angegeben werden, die überschritten werden muss, um der scheinbar energetisch begünstigten Auflösung bei geringer Molekülkonzentration entgegen

zu wirken. Die Wachstumsmechanismen im Falle des Phenylheptans als Solvens sind nicht eindeutig zu beschreiben, da es während des in Lösung stattfindenden Wachstums von OC zur Kokristallisation mit dem Solvens kommt. Die dadurch veränderten physikalischen Eigenschaften der Verbindung bedingen auch andere Wachstumsmechanismen. Nach der Präparation aus Phenylheptan sind vorwiegend sehr unterschiedliche Strukturen zu beobachten. In situ kommt es zur Ausbildung von Keimen, die in Form kleiner dreidimensionaler Cluster die Oberfläche dekorieren. Es kommt nur in einzelnen Fällen zum Schichtwachstum an diesen Clustern. Die Cluster liegen dann noch deutlich sichtbar im Zentrum der Inseln. Dies deutet auf ein Schichtwachstum ausgehend von Defekten in Form dieser Cluster hin. Dieses Verhalten lässt sich aber nicht auf den generellen Wachstumsmechanismus der Paraffine zurückführen. Vielmehr beeinflusst an dieser Stelle wiederum die Kokristallisation des Solvens sämtliche Wachstumsformen.

Auf einer oxidierten Siliziumoberfläche bilden sich nach der Präparation mit Octacosan-1-ol aus Chloroform großflächige, wenige Moleküllagen hohe Schichten aus. Das vorhandene Material adsorbiert schnell auf der Siliziumoxid-Oberfläche und bildet entsprechende Nuklei (Heteronukleation). Eine kontinuierliche Übersättigung der Lösung fördert das weitere Wachstum der Keime. Für Ethanol wird hauptsächlich die Ausbildung von monomolekular oder bimolekular hohen Rhomben beobachtet, die defektfrei gewachsen sind. Dies kann auf die Nukleation auf der Substratoberfläche zurückgeführt werden.

Normalerweise sollten geschlossene Filme entstehen, die so nicht beobachtet werden. Stattdessen erkennt man nach genauer Betrachtung terrassierte Hügel oder dendritische Strukturen, beide aus aufrechtstehenden Molekülen aufgebaut. Die Terrassenhöhe entspricht dabei der Moleküllänge. Ein Gitterfehlanpassung von der organischen Schicht zum Substrat kann an dieser Stelle verneint werden. Vielmehr wird ein ungewöhnliches Diffusionsverhalten der Moleküle an Stufenkanten festgestellt. Anscheinend existiert eine Diffusionsbarriere, die verhindert, dass Moleküle von oberen Terrassen auf die unteren diffundieren können. Diese Art von Ehrlich-Schwöbel-Barrieren ist schon bei der Herstellung dünner organischer Schichten aus elektrisch leitendem Material festgestellt worden. Eine solche Diffusionsbarriere ist zwar für anorganische Schichten bekannt, für organisches Material wurde sie bislang nur einmal bestätigt [HLA08]. Hierbei handelte es sich um das organische, halbleitende Parahexaphenyl-Moleküle. Für den polaren Alkohol Octacosan-1-ol konnte hier ein analoges Verhalten beobachtet werden. Es scheint, dass Moleküle, die zur Wasserstoffbrückenbindung befähigt sind, bei Raumtemperatur eine unüberwindbare Diffusionsbarriere an Stufenkanten ausbilden. Eine plausible Erklärung für dieses Phänomen liefert die Betrachtung der Ausrichtungen der Wasserstoffbrückenbindung und deren Stabilität. Octacosan-1-ol besitzt eine endständige funktionelle Gruppe, die eine Organisation der Moleküle in charakteristischen Doppelreihen ermöglicht. Diese Doppelreihen können zu Schichten gestapelt werden, wobei die Brückenbindungen theoretisch über die gesamte Schicht delokalisiert sein können.

Auch die Probenpräparation auf Mica zeigt ausgeprägtes Lagenwachstum. Das Wachstum ist durch Heteronukleation auf der Substratoberfläche bestimmt. Die Ausbildung von bis zu 4 Bilagen auf einer Monolage OC konnte beobachtet werden. Ab dieser Lagenzahl kommt es zu substratunabhängigem Wachstum und es resultiert eine „Kumulus-Struktur“. Aus dieser Phase von willkürlich verteilten Kristalliten können an geeigneter Stelle erneut homonukleierte Kristalle und damit Platelets entstehen. Diese im Vergleich zum Siliziumoxid unter-

schiedliche Wachstumsform zeigt epitaktisches Lagenwachstum. Damit ist diese Phase durch den Substrateinfluss gänzlich verschieden zu einer reinen Paraffinphase, wie auf dem amorphen Siliziumoxid beobachtet. Das Wachstum kann einem Stranski-Krastanov-Modus folgen, wobei auch hier der Einfluss der Ehrlich-Schwöbel-Barriere nicht außer acht gelassen werden darf. Der Phasenübergang in die eigentliche Paraffinstruktur wird über die „Kumulus Phase“ vollzogen. Aus Ethanol folgt vorwiegend Rhombus-Wachstum, welches durch Schraubenversetzungen charakterisiert wird. Der Literatur nach ist dieses Verhalten für Grenzflächenwachstum typisch und deutet nochmals auf den Einfluss der Mica-Oberfläche hin.

Für die Beschichtung verschiedener Substrate aus Chloroform ist die in situ Heteronukleation und das schnelle weitere Wachstum der Nuklei bestimmend für den Habitus der OC-Kristalle. Nach vollständiger Verdampfung des Lösungsmittels bestimmen Reifungsprozesse das weitere Wachstum und die Phasenumwandlungen der entstandenen Strukturen in die thermodynamisch stabilste Form. Dies ist vorwiegend für die Präparation aus Chloroform beobachtet worden. Einerseits kommt es aufgrund des schnellen Wachstums zur Entstehung von metastabilen Phasen, andererseits ist die Diffusionsgeschwindigkeit der Moleküle nach Verdampfung des Lösungsmittels so hoch, dass es zu enormen Massenverschiebungen kommt, Ostwald-Reifung wird beobachtet, Phasenumwandlungen von metastabilen Phasen in die thermodynamisch stabilen Formen finden in endlichen Zeiträumen statt. Die Anteile des Lösungsmittels treten in Wechselwirkung mit den OC-Molekülen und bewirken dadurch Dispergierung und Solvation. Diese Bindungskräfte führen zu einer Herabsetzung der zwischenmolekularen Kräfte der Makromoleküle und somit zu einer Erhöhung der Beweglichkeit. Diese höhere Beweglichkeit der Moleküle hat eine Erhöhung der durchführbaren Platzwechselvorgänge zur Folge. Ganz im Gegensatz dazu werden Phasentrennungen und Umwandlungen bei festen Paraffinen beschrieben, die über Zeiträume von mehreren Monaten bis Jahre studiert werden können [VEN03]. Nach einer Reifungsdauer von bis zu 10 Tagen kann keine weitere Diffusion beobachtet werden. Ab diesem Zeitpunkt ist das Chloroform vollständig verdampft und die bis dahin nicht in die thermodynamisch stabile Phase übergegangenen Strukturen bleiben kinetisch stabilisiert und sind metastabil.

Es ist in verschiedenen Experimenten beobachtet worden, dass sich auf Substraten mit hoher Oberflächenenergie wie SiO_x und Mica auch Platelets gebildet haben (z.B. Abb. 5.59), wo mit dem AFM vornehmlich Lagenwachstum festgestellt wurde. Diese Tatsache kann durch zwei unterschiedliche Mechanismen erklärt werden. Zum einen ist bekannt, dass Octacosan-1-ol-Filme selbst als Templat fungieren können (Homoepitaktisches Wachstum). Die verzerrt hexagonale Einheitszelle für OC-Kristalle spiegelt sich auch im Habitus der Rhomben wider. Für die spitzen Winkel können Werte von $68^\circ \pm 2^\circ$ bestimmt werden, die stumpfen Winkel etwa mit $112^\circ \pm 2^\circ$. Diese Winkel beschreiben auch die Hauptsymmetrierichtungen innerhalb der orthorhombischen Einheitszelle (Pca2₁). Die Winkel der Hauptsymmetrierichtungen sind mit denen der HOPG-Oberfläche fast identisch. Daher kann es auch vorkommen, dass epitaktische Beziehungen für dieses Substrat in erster Instanz erkannt werden, aber das Vorkommen monomolekular hoher Stufen zeigt, ob die Molekülachse parallel oder vertikal zur Oberfläche des Substrats orientiert ist. Im Fall der parallelen Orientierung wird Epitaxie definiert, im anderen Fall bestimmen die molekularen Abstände innerhalb der Elementarzelle die Molekülanordnung. Ein anderes mögliches Szenario ist ein Ablösen der Lagen durch Kompression der molekularen Schichten oder

durch Adsorption an Verunreinigungen. Kompression der Lagen kann auftreten, wenn z.B. auf den Substraten ein Wasserfilm adsorbiert ist. Vor allem ist dies für die Mica-Oberfläche zu erwarten, weniger für das Siliziumoxid und mit geringer Wahrscheinlichkeit für das HOPG. Auf dem Wasserfilm können die Moleküle, analog zur Adsorption auf den polaren Substraten, die Molekülachse vertikal zur Oberfläche orientieren, ähnlich einem Langmuir-Blodgett-Film für „Fettalkohole“ auf Wasser (Abb. 5.113).

Verschiebungen im Wasserfilm durch Verdampfen oder Adsorption von Molekülen auf der Substratoberfläche können einen Filmkollaps, das Ablösen der Schichten, bewirken. In diesem Fall entstehen Platelet-Strukturen auf polarem Substrat. Für das Mica kann dieser Fall durchaus angenommen werden; dies beweisen auch die zahlreichen Aufnahmen von Platelets nach unterschiedlichen Präparationsverfahren. Auffällig oft können Platelets auch für die Präparation aus Ethanol beobachtet werden. Hier spielt der Wasseranteil des Ethanols von bis zu 4%vol. eine Rolle, aber auch Wechselwirkungen vom Ethanol zum Substrat können nicht ausgeschlossen werden. Direkte Beweise für diese Szenarien existieren nicht, aber die Häufigkeit der Beobachtungen von Plateletstrukturen kann auf Basis dieser Annahmen erklärt werden.

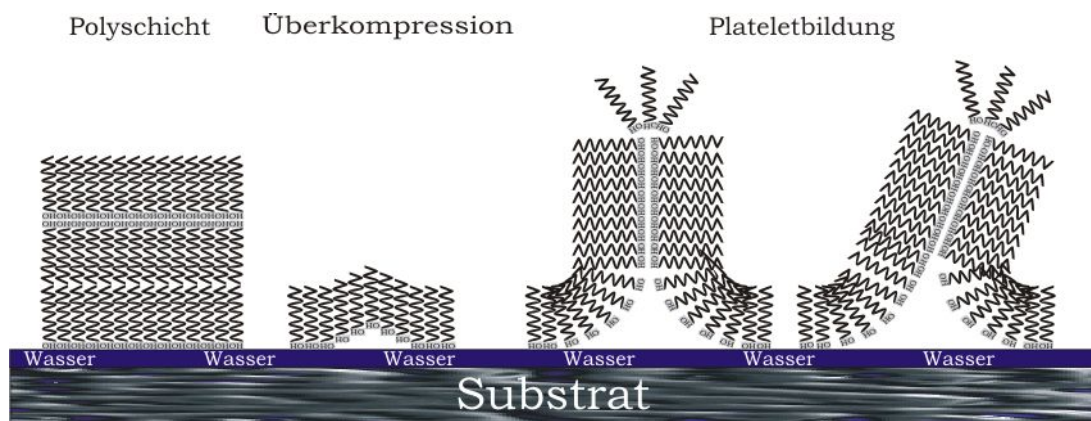


Abb. 5.113: Möglicher Filmkollaps-Mechanismus des Übergangs vom Lagenwachstum zum Plateletwachstum auf polaren Substraten.

Für die Beschichtungen der Substrate in Kapitel 5) wurden mehrere Verfahren und unterschiedliche Konzentrationen der Mutterphasen verwendet, um das Wachstum von OC auf den Substraten beeinflussen zu können. Die Experimente aus Chloroform-Lösung sind die einzigen, bei denen ein direkter Einfluss der Konzentration auf das Wachstum festgestellt werden konnte. Durch Veränderung der Konzentration konnte die Anzahl und Größe der Kristalle in gewissen Grenzen beeinflusst werden, nicht aber die Homogenität der Beschichtung, wobei die Reifungsprozesse nach Verdunstung des Lösungsmittels die Oberflächenmorphologie deutlich veränderten.

Für das Ethanol als Lösungsmittel konnten Konzentrationsabhängigkeiten in dem Maße beobachtet werden, dass es bei hohen Konzentrationen vermehrt zur Kristallisation in Lösung kommt. Entstandene Kristalle sinken bei Überschreiten einer gewissen Größe auf die Substratoberfläche, koagulieren zum Teil oder liegen nur auf den Oberflächenstrukturen auf (Schraubenversetzungen).

Im Fall des Phenylheptans als Lösungsmittel konnte *ein* Lösungsmiteleinfluss durch Kokristallisation festgestellt werden, wobei Veränderungen der Konzentration an OC keiner-

lei Veränderungen der Oberflächenbeschichtung zeigten.

Aufgrund der Tatsache, dass OC-Kristalle nach Verdunstung des Lösungsmittels Chloroform weiterwachsen und die endgültige Morphologie von anschließenden Reifungsprozessen bestimmt wird, zeigen auch andere Beschichtungsverfahren, wie die des „*Spin Coating*“ zur Erzeugung einer Monolage, nicht die erwünschten Erfolge. Für das Ethanol, bei dem definitiv keine weitere Reifung der Strukturen nach Verdunstung des Lösungsmittels stattfindet, muss das entsprechende Wachstum in Lösung stattfinden, wobei das „*Spin Coating*“-Verfahren hier kontraproduktiv ist. Ähnlich verhält es sich mit der Phenylheptan Lösung, wobei hier die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte für die Kristallisation vom Lösungsmittel durchaus beeinflusst werden und die Kristallisation eindeutig verlangsamt ist. Also auch hier ist das „*Spin Coating*“ eher kontraproduktiv.

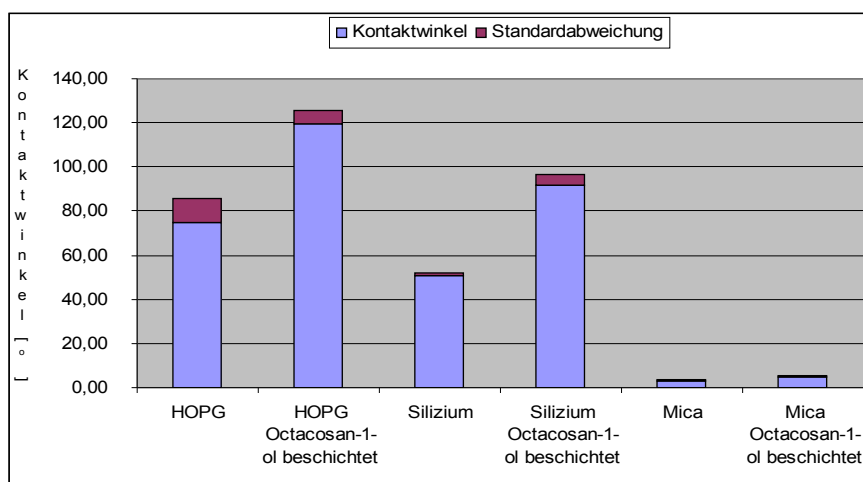


Tabelle 6: Kontaktwinkelmessungen von Wasser auf den reinen Substratoberflächen im Vergleich zu den OC beschichteten.

Als Ergänzung ist in Tabelle 6 eine Auflistung der Kontaktwinkel frisch präparierter Substratoberflächen und mit OC beschichteten Oberflächen gezeigt. Hier soll verdeutlicht werden, wie groß das Potenzial der Anwendung von OC als Beschichtungsmaterial zur Hydrophobisierung von artifiziellen und nativen Oberflächen ist.

Strukturen die mit den natürlichen Formen auf Weizenblattoberflächen vergleichbar sind, können aus Chloroform präpariert werden. Nur ist dieses Lösungsmittel natürlich nicht Teil des biologischen Wachstums von epikutikularen Wachskristallen. Daher müssen weitere Einflüsse auf das Wachstum von OC-Strukturen auf pflanzlichen Oberflächen entdeckt werden. Dies erfolgt zunächst unter Ausschluss von Lösungsmitteln durch „PVD“, wie im folgenden Kapitel beschrieben.

Kapitel 6) „Physical Vapour Deposition“ (PVD) von Octacosan-1-ol auf Graphit und Mica

Diese Experimente wurden durchgeführt, um einerseits einen möglichen Einfluss des Lösungsmittels auf die Adsorption, Nukleation und das Kristallwachstum festzustellen und andererseits die in den AFM-Messungen postulierten Koinzidenzen in Bezug auf die Epitaxie und Breite der Platelets zu überprüfen. Bei den verwendeten Substraten handelt es sich um die kristallinen Oberflächen von Graphit und Mica. Hier ist eine epitaktische Nukleation schon erkannt worden. Untersuchungen an der amorphen Oberfläche des oxidierten Siliziums sind nicht erwähnt, da ein epitaktischer Bezug ausgeschlossen werden kann. Zum grundlegenden Verständnis der Wachstumsprozesse auf molekularer Ebene eignet sich auch besser ein wohldefiniertes Substrat mit einer wohldefinierten und bekannten Oberfläche.

In einem eigens für diese Versuche konstruierten Gradientenofen (Abb. 6.1) wurde zunächst Octacosan-1-ol bei $373\text{ K} \pm 2\text{ K}$ aufgeschmolzen und für 10 h auf dieser Temperatur gehalten, um eine gesättigte Atmosphäre zu erzeugen⁴¹. Die Substrate in Form von Graphit und Mica wurden so innerhalb des Ofens platziert, dass je nach Abstand zur Molekularquelle unterschiedliche Substrat-Temperaturen eingestellt werden konnten. Für diesen Aufbau gilt: in Schritten von 15 mm von der Quelle weg, sinkt die Temperatur jeweils um etwa 8 K. Während der Verdampfung des OC war der Probenraum mit Schutzgas (Argon) geflutet und über einen Druckausgleichsbehälter gegen die Luftatmosphäre abgeschlossen. In jeder Probenpräparation wurden 3 Substrate auf dem Substrathalter angebracht, die konstant auf $364\text{ K} \pm 2\text{ K}$, $355\text{ K} \pm 2\text{ K}$ und $346\text{ K} \pm 2\text{ K}$ gehalten wurden. Nochmals zur Erinnerung, der Schmelzpunkt von OC wird mit 356 K-360 K angegeben. Der Siedebereich liegt bei 473 K-523 K.

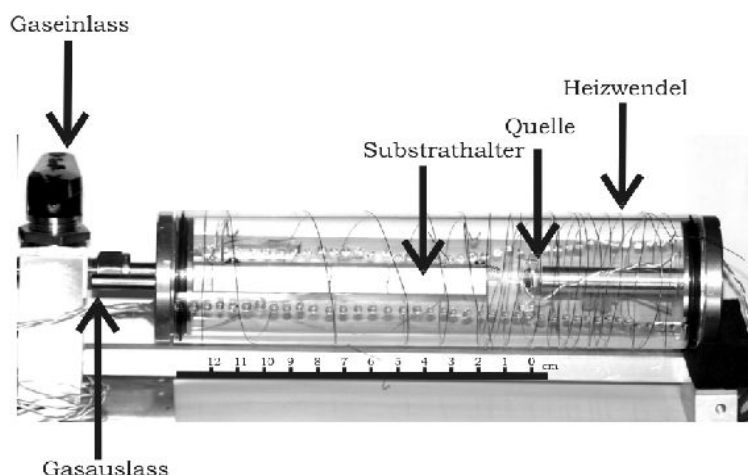


Abb. 6.1: Fotografie des Gradientenofen-Eigenbaus. Die Heizwendel aus Konstantan wird über eine aktive Temperaturregelung angesteuert. Unter Schutzgasatmosphäre kann mit entsprechendem Überdruckbehälter eine Temperatur von 470 K erreicht werden. Die Temperaturmessung erfolgt über drei K-Typ Thermoelemente (NiCrNi), eines direkt an der Quelle, die beiden anderen sind direkt an den Substraten befestigt.

Die ersten so hergestellten Proben wurden zunächst qualitativ im Lichtmikroskop unter-

⁴¹ Aufgrund des sehr niedrigen Dampfdrucks von aliphatischen Alkoholen über der Schmelze (zum genauen Dampfdruck gibt es in der Literatur keine Angaben) musste eine derart lange Präparationsdauer gewählt werden

sucht, später dann mit dem REM. Für die lichtmikroskopischen Untersuchungen ist exemplarisch eine bedampfte Graphitoberfläche, präpariert bei $T = 364 \text{ K} \pm 2 \text{ K}$, in Abb. 6.2 dargestellt. Neben der sehr glatten Substratoberfläche erkennt man einzelne Bereiche, auf denen vermutlich Octacosan-1-ol adsorbiert ist. Deutlich sieht man die Stufenkanten des Substrats und der physisorbierten Schichten, die durch quadratische und trigonale Strukturelemente geprägt sind.

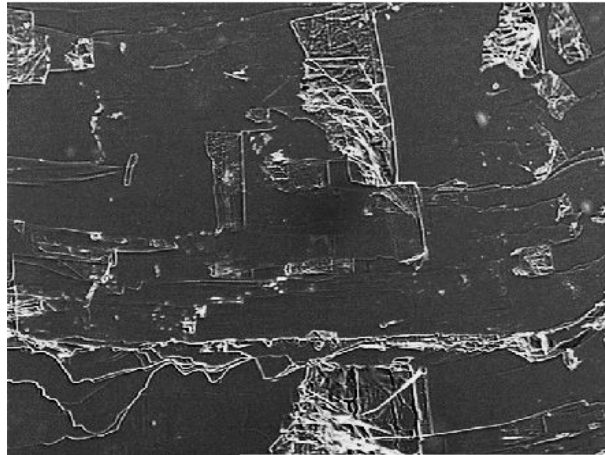


Abb. 6.2: Lichtmikroskopische Dunkelfeld-Aufnahme einer bedampften HOPG-Oberfläche bei 100-facher Vergrößerung. Mit freundlicher Unterstützung der Firma Jülich, Bonn.

Die REM-Messungen zeigten zunächst keine auffälligen Adsorbatstrukturen auf der HOPG-Oberfläche. Die untersuchten Probenoberflächen waren entweder nur gering durch Moleküle dekoriert oder es kam zu einem Schichtwachstum, welches aufgrund der niedrigen Schichthöhen nicht durch das REM abgebildet werden konnte.

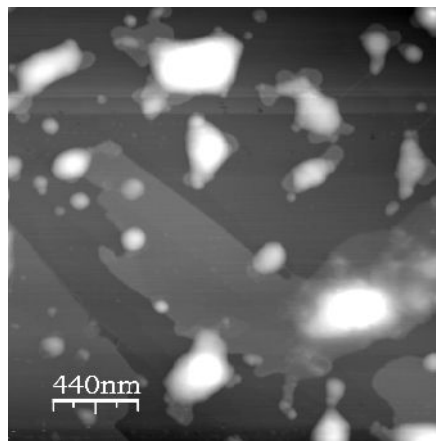


Abb. 6.3: AFM-Aufnahme des „Surface Freezing“-Effektes von Octacosan-1-ol auf einer HOPG-Oberfläche.

Eine AFM-Aufnahme im MAC[®]-Mode (Abb. 6.3) der bei $T = 364 \text{ K} \pm 2 \text{ K}$ präparierten Probe zeigt deutlich, wodurch die quadratischen und trigonalen Strukturelemente in Abb. 6.2 erzeugt wurden. Für diese Probentemperatur ist die aufgedampfte Masse OC gegen Ende des Experimentes im flüssigen Aggregatzustand. Wird die Probe nun abgekühlt, tritt Entzersetzung der Oberfläche auf und der Effekt des Oberflächengefrierens tritt ein, wie es für Alkane und Alkohole in Kapitel 3) und Kapitel 5) schon beschrieben wurde. Die Form der dreidimensionalen Strukturen auf der Oberfläche wird durch die oberste Bilage auskristalli-

sierter Moleküle einer der Rotatorphasen bestimmt. Welche der 5 Rotatorphasen (siehe Kapitel 3) vorliegt, kann durch einfache AFM-Experimente nicht festgestellt werden. Diese Phase dient weiterhin als Templat für die weitere Kristallisation der Schmelze, d.h. der strukturgebende Parameter ist nicht die Substratoberfläche, sondern die Volumenkristallstruktur des Alkohols selbst.

Als Resultat sollte an dieser Stelle vermerkt werden, dass die Untersuchung von Proben aus dieser Temperaturzone nicht die erwartete epitaktische Nukleation zeigen. Daher wird im weiteren Verlauf der Auswertung keine weitere Probe dieser Temperaturzone verwendet.

6.1 PVD von Octacosan-1-ol auf HOPG

Im Folgenden werden die bedampften Proben der zweite Temperaturzone, $355 \text{ K} \pm 2 \text{ K}$, untersucht. AFM-Aufnahmen dieser Probenoberflächen zeigen auf den ersten Blick auch eine freie Graphitoberfläche. Doch bei genauer Betrachtung erkennt man kleine Cluster an den Stufenkanten der HOPG-Terrassen (Abb. 6.4). Die Nukleation der ersten Moleküle findet demnach an einem energetisch bevorzugten Adsorptionsplatz, einer Stufenkante, statt [a) Topographie und b) Phaseninformation]. Im weiteren kommt es zu einer Ansammlung der Moleküle in Form kleiner Cluster. Das Phasenbild b) zeigt für die schnelle Scanrichtung an den Stufenkanten denselben Kontrast wie für die Cluster. Dieser Phasenkontrast zeigt eine vollständige Besetzung der Stufenkanten für diesen Probenausschnitt, die offenbar als heterogene Nukleationszentren dienen.

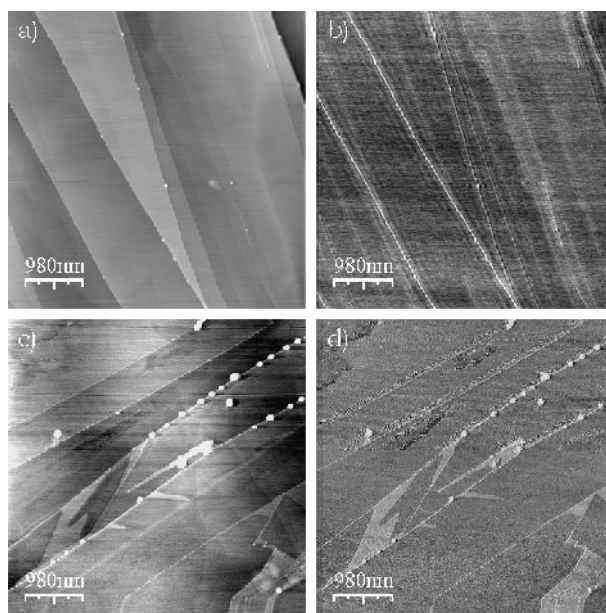


Abb. 6.4: PVD von OC auf eine HOPG-Oberfläche. AFM-Aufnahmen der Submonolage.

Die Cluster zeigen für die aufgedampfte Menge an OC einheitliche Größen. Ein anderer Bereich auf der Probenoberfläche zeigt bei gleicher Vergrößerung erneut Cluster, diese sind aber deutlich größer als die zuvor beschriebenen. Das Wachstum und vor allem weiteres Wachstum dieser Cluster findet erst dann statt, wenn die aktiven Stufenkanten vollständig besetzt sind. Ab einer kritischen Größe wachsen die Cluster nicht weiter und die Ausbil-

derung von Schichten ist energetisch begünstigt. In Abb. 6.4 c) ist das Topographie-Bild der HOPG-Oberfläche bei höherer OC-Bedeckung (Submonolage) gezeigt. Hier können keine diskreten Schichten erkannt werden. Dafür enthält das Phasenbild d) die nötigen Informationen und man erkennt Bereiche neben den Clustern, wo OC-Moleküle auf den HOPG-Terrassen adsorbiert sind. Der Kontrast der Schichten entspricht dem der Stufenkanten und Cluster.

Neben den Phaseninformationen dient ein einfaches Experiment als Beweis für das Vorkommen dünner Schichten von OC auf HOPG.

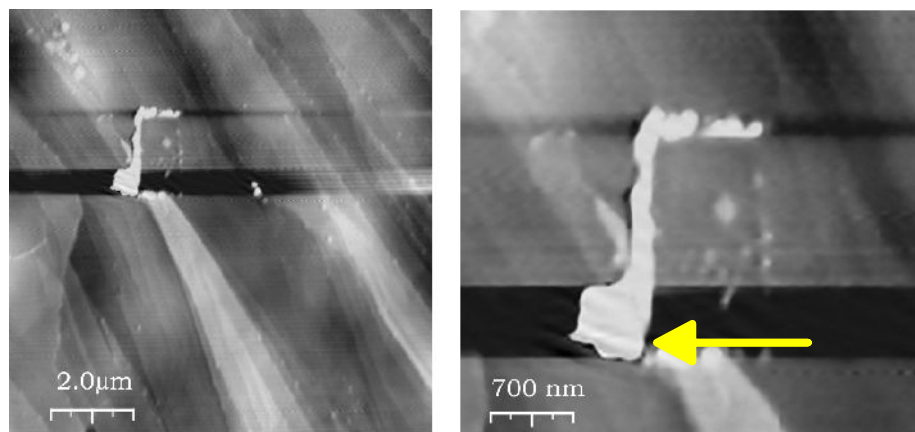


Abb. 6.5: AFM-Aufnahme der PVD von OC auf HOPG. Durch die AFM-Spitze verschobene Schichten von OC und HOPG.

Während der AFM-Aufnahme der Abb. 6.5 sind die Proportional- und Integralanteile des Regelkreises so eingestellt worden, dass eine Beschädigung der Oberfläche möglich war („constant height“-Modus und Amplitude < 2 nm). Die Beschädigung erkennt man in Form eines Rechtecks auf der Oberfläche, welches den zuvor gescannten Probenbereich darstellt. Hier konnte der OC-Film beiseite geschoben werden und man beobachtet eine einheitliche Höhe bzw. Graustufe für den gescannten Bereich. Dadurch, dass die schnelle Scanrichtung von rechts nach links verläuft und nur in dieser Richtung die Spitze die Probenoberfläche abtastet, erkennt man die Bildung von Rändern aus verschobenem Material vorwiegend auf der linken Seite des Scanfensters. Dies kann als Beweis für das Vorhandensein von schwach gebundenem physisorbierten Material auf der Graphitoberfläche angenommen werden. In der unteren linken Ecke ist zusätzlich ein Teil einer Graphitterrasse verschoben worden und ragt nun von der Oberfläche weg wie die umgeschlagene Seite eines Buches (gelber Pfeil). Die gescannte Terrasse wurde nicht beschädigt.

Die Schichthöhe der Submonolage OC ist in Abb. 6.6 gezeigt. Zur Verdeutlichung wird zusätzlich zu den topographische Daten in Teilbild a) die Phaseninformation in Teilbild c) gezeigt. Ohne diese Zusatzinformation, nur anhand der topografischen Daten, könnte man gar keine Schichten erkennen.

Die Höhe der Adsorbatschicht (Abb. 6.6 b) kann mit $0,44 \text{ nm} \pm 0,03 \text{ nm}$ angegeben werden. Dies entspricht einer Lage horizontal zur Oberfläche angeordneter OC-Molekülen, wobei die Moleküle mit dem Kohlenstoffrückgrad parallel zur Oberfläche orientiert sind ($\parallel = 0,42 \text{ nm}$, $\perp = 0,48 \text{ nm}$, siehe auch Kapitel 5). Zusätzlich ist aus Kapitel 3) bekannt, dass der Volumenkristall von Alkanen und Alkoholen durch alternierende Reihen von gegeneinander

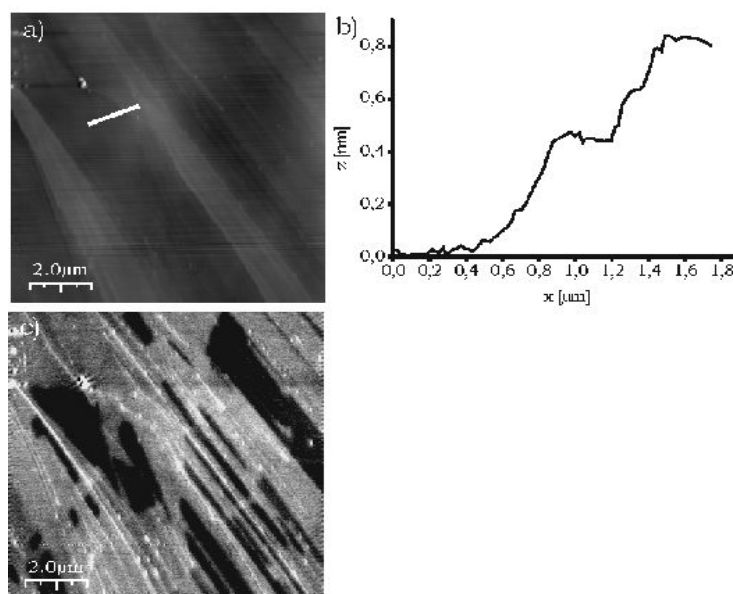


Abb. 6.6: AFM-Aufnahmen der PVD von OC auf einer HOPG-Oberfläche. Topographie- und Phasenbild der Submonolage.

verdrehten Molekülketten bestimmt ist (s. Abb. 3.14). Ein Blick entlang der c-Achse, der langen Gitterachse, auf die (001)-Ebene zeigt eine „fischgrätenartige“ Anordnung der Ketten. Der Übergang von der Struktur der Monolagenbedeckung in die „Fischgrätenstruktur“ erfordert das Verdrehen einzelner Moleküle zueinander, so dass vermutlich in der zweiten bis vierten Monolage diese Verdrehung stattfinden muss. Eine Verspannung der Alkanüberstruktur ist demnach nicht auszuschließen und die Basis für ein Stranski-Krastanov-Wachstum ist gegeben. Dies ist der Beweis der Hypothese aus Kapitel 5), denn dort wurde für das Wachstum von OC aus Chloroform ein derartiger Wachstumsmodus schon angenommen, aber bislang nicht bewiesen.

Bedingt durch die Konstruktion der PVD-Anlage ist die Herstellung großer Bedeckungen nicht möglich gewesen (Arbeiten bei Atmosphärendruck). In Zusammenarbeit mit unseren Kooperationspartnern im DFG-Projekt „Biomimetische Oberflächen“ ist es uns aber gelungen, eine Multilagenbedeckung des Graphits mit OC herzustellen. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen zeigen die Ausbildung von Platelets auf der Graphit-Oberfläche, womit der Übergang vom Lagenwachstum ins dreidimensionale Wachstum über einen Stranski-Krastanov-Modus als bewiesen angesehen werden kann⁴².

42 PhD. Thesis Adrian Niemitz, NEES Inst. der Universität Bonn.

6.2 PVD von Octacosan-1-ol auf Mica

Unter der Annahme, dass für eine kristalline Mica-Oberfläche als Resultat der PVD ein ähnliches Wachstum beobachtet werden kann wie aus Lösung, wurden verschiedene Mica-Proben präpariert. Für diese zeigt sich die gleiche Abhängigkeit des Bedeckungsgrades vom Abstand zur Molekularquelle. Daher sind nur die Proben der Temperaturzone $355 \text{ K} \pm 2 \text{ K}$ dargestellt. Abb. 6.7 zeigt die durch Dendriten dekorierte Mica-Oberfläche. Das dendritische Wachstum hat seinen Ursprung in einer diffusionslimitierten Aggregation, entsprechend dem sog. DLA-Modell [AMA94], [AMA95]. In diesem Modell werden auf einer Oberfläche zufällig verteilte Moleküle angenommen. Diese diffundieren, durch Springen zwischen energetisch günstigen Adsorptionsplätzen, über die Oberfläche. Bei attraktiver Wechselwirkung zwischen den Molekülen kommt es zur Nukleation kleiner, stabiler Inseln (Keime), deren Diffusion über die Oberfläche erst endet, wenn eine kritische Keimgröße erreicht ist. Ab diesem Zeitpunkt wachsen die SAMs weiter, bis sich die Stufenkanten der Inseln berühren und es zur Koaleszenz der Inseln zu einem geschlossenen Film kommt. Bis alle Defekte im Film ausgeheilt sind, kann einige Zeit vergehen. Dieser dreistufige Wachstumsprozess, Nukleation, Inselwachstum und Koaleszenz, wird im Schichtwachstum von Molekülen beobachtet, die gegenseitig attraktive Wechselwirkungen ausüben. Ein wichtiger Parameter, der das Wachstum in diesem Modell beeinflusst, ist das Verhältnis R der dimensionslosen Oberflächendiffusionskonstante D zur Depositionsrate F aus Lösung ($R = D/F$). Ein großes R bedeutet, dass die Oberfläche eine geringe Dichte an Keiminseln aufweist, und die wachsenden Inseln zeigen eine dendritische Form, sofern die Stufenkantendiffusion limitiert ist (Hit and Stick). Ist R klein, so bilden sich sehr viele kleine Keime, die bei weiterer Adsorption von Molekülen Inseln ausbilden, bevor ein dendritisches Wachstum stattfindet.

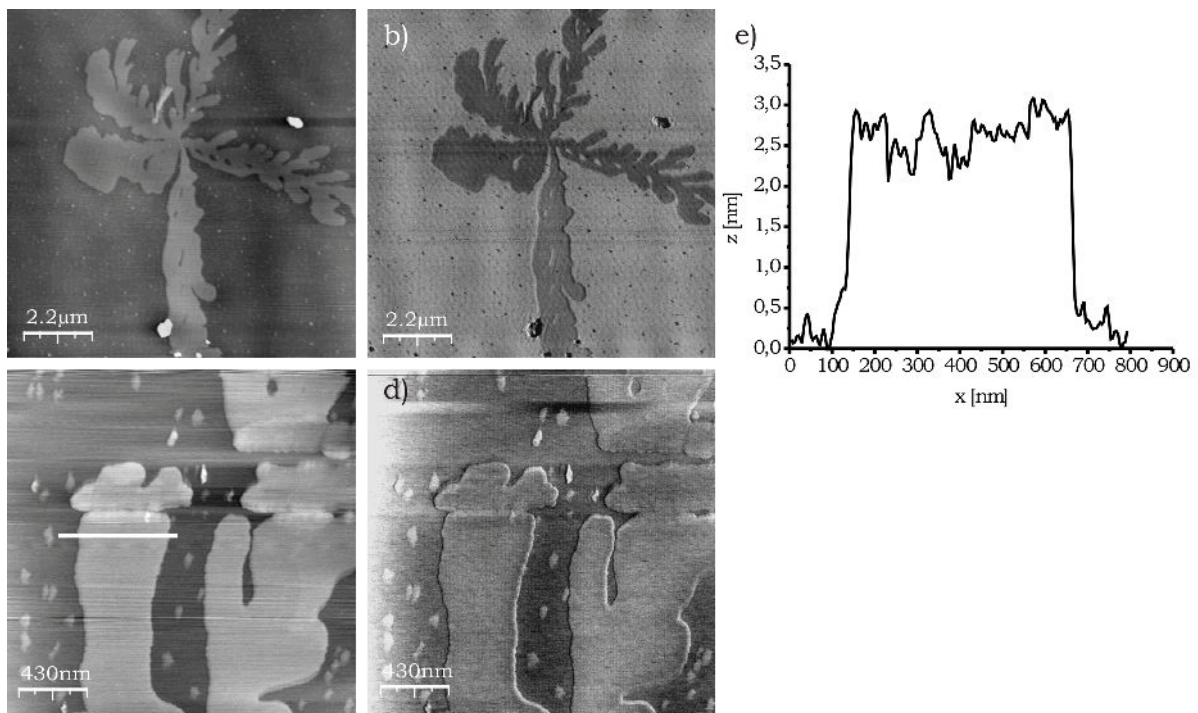


Abb. 6.7: AFM-Topographie- und Phasendaten dendritischer Strukturen nach PVD von OC auf Mica.

In Abb. 6.7 ist die durch Dendriten dekorierte Oberfläche des Mica's gezeigt [a) Topographie,

b) Phaseninformation)]. Anhand der Phaseninformation erkennen wir eine homogene Oberfläche der dendritischen Struktur ohne jegliche Defekte und Modulationen. Um die Insel herum erkennt man kleine Rhomben. Sie zeigen den gleichen Phasenkontrast wie die dendritische Insel und eine Vorzugsorientierung ihrer Stufenkanten [Teilbild c (Topographie) und d) (Phasendaten)]. Die Stufenkanten der Rhomben liegen parallel zueinander angeordnet. Dies scheint durch einen epitaktischen Bezug zum Substrat hervorgerufen zu sein. Diese kleinen Rhomben sind aber vermutlich durch den langsamen Abkühlungsprozess der Probe entstanden. Bei langsam sinkenden Temperaturen der Substratoberfläche verringert sich die Diffusionsgeschwindigkeit der Moleküle, und bei attraktiven Wechselwirkungen der Moleküle untereinander kann jeder Zusammenstoß zu einem „Hit and Stick“-Prozess und zur Bildung eines Keims führen. Einer dieser Keime wird auch im Zentrum der dendritischen Struktur zu finden sein, wobei an jeder der möglichen Kristallfacetten des Keims, auch die (010)- und (0-10)-Facetten (entsprechend einer hexagonalen Symmetrie des Keims), ein Ast des Dendriten angewachsen ist. Dem aufmerksamen Beobachter wird nicht entgangen sein, dass dieser Dendrit nur aus 5 Armen besteht, dies kann aber durch Koaleszenz zweier Arme des Dendriten in einer frühen Wachstumsphase erklärt werden. In 6.7 e) ist ein Höhenprofil eines dendritischen Astes gezeigt. Die durchschnittliche Höhe dieser Stufe beträgt $2,5 \text{ nm} \pm 0,5 \text{ nm}$. Dieser Wert entspricht nicht einer kompletten Moleküllänge. Für diese Schicht muss man von einer Lage verkippter Moleküle ausgehen. Für die gemessene Höhe inklusive Fehler ergibt sich ein Tiltwinkel von etwa $32^\circ - 51^\circ$. Der Fehler für die Höhenmessungen ist zu groß, um einen genaueren Tiltwinkel angeben zu können. Für die Grenzfläche zwischen molekularen Schichten und der Mica-Oberfläche wird die Anbindung des Moleküls über die polare Hydroxyl-Gruppe an das Substrat angenommen (Vergleich mit den AFM-Messungen aus Kapitel 5)). Eine weitere mögliche Stapelfolge von OC-Molekülen kann durch 6 liegende Moleküle realisiert werden. Hier hilft die genaue Analyse der Keime.

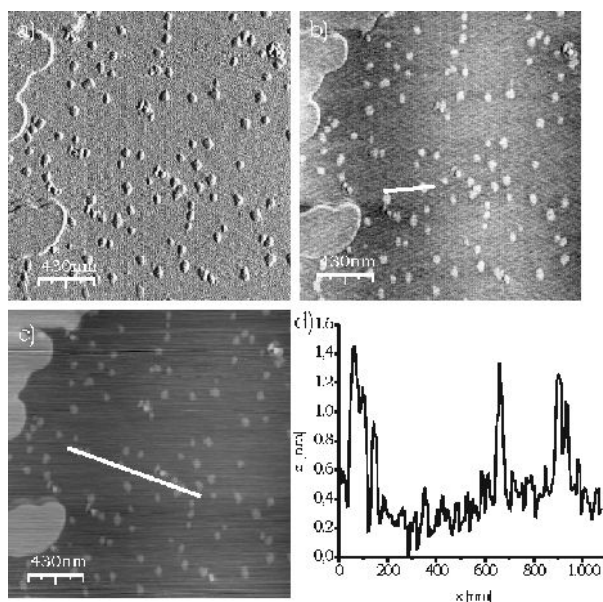


Abb. 6.8: AFM-Amplituden, Phasen (a,b)- und Topographiedaten (c) der Cluster und Rhomben nach PVD von OC auf Mica.

Ein Höhenprofil der Keime ist in Abb. 6.8 gezeigt. Die Höhe der einzelnen Keime variiert zwischen $1 \text{ nm} \pm 0,2 \text{ nm}$ und $1,2 \text{ nm} \pm 0,2 \text{ nm}$. Die Halbwertbreite der einzelnen Peaks im Höhenprofil beträgt einheitlich $35 \text{ nm} \pm 6 \text{ nm}$. Hier kann als Modellvorstellungen eine

verkippten Moleküllage ausgeschlossen werden. Ein aus der Höhe der Cluster berechneter Tiltwinkel von 17° zur Oberfläche ist unwahrscheinlich. Ein möglicher Strukturvorschlag geht von auf der Mica-Oberfläche liegenden OC-Molekülen aus.

6.3 Zusammenfassung der PVD-Ergebnisse.

Mit Hilfe der „Physical Vapour Deposition“-Methode ist es gelungen, einen Einblick in Nukleations- und Wachstumsverhalten der OC Strukturen auf HOPG und Mica zu erhalten. Für das HOPG hat sich gezeigt, dass OC-Moleküle zunächst an Stufenkanten adsorbieren, was Oberflächendiffusion voraussetzt, bis diese vollständig bedeckt sind. Dann beginnt das Lagenwachstum einer Monolage auf der Oberfläche. Mehrlagige Bereiche auf den Terrassen konnten bei Submonolagenbedeckung nicht beobachtet werden. Die ersten Stadien des Wachstums können als Basis für einen Stranski-Krastanov-Modus angesehen werden, wie es in Kapitel 5) für das Wachstum der Plateletstrukturen schon angenommen wurde.

Die dendritischen Inseln auf Mica zeigen, dass das Wachstum von OC auf polaren Substraten einem Mechanismus folgt, der sowohl aus der Gasphase wie auch aus Lösung mit der DLA-Theorie korreliert werden kann. Wie zuvor beschrieben, bestimmt die Depositionsrate und die Oberflächendiffusion der Moleküle die Strukturbildung auf der Oberfläche. Für ein Inselwachstum aus Lösung, wie auf Siliziumoxid und Mica beobachtet wird, kann eine hohe Depositionsrate angenommen werden. Die Inseln aus Chloroform-Lösung zeigen zwar einheitliche Stufenhöhen, aber keine homogene Bedeckung der Substratoberfläche. Aufgrund der kurzen Zeitspanne zwischen Auftropfen der Lösung und vollständiger Verdampfung des Lösungsmittels kann es nur an wenigen Stellen zur Koaleszenz der Inseln kommen. Aus Ethanol-Lösung kann es zur Entstehung mehrerer Quadratmikrometer großer, rautenförmiger Inseln kommen. Hier ist die Zeitspanne zwischen Beschichtung und Verdunstung des Lösungsmittels größer und die Oberflächenstrukturen können koaleszieren. Bei unlimitierter Diffusion entlang den Inselrändern (wegen Einfluss des Lösungsmittels, geringe Diffusionsbarriere) können die Moleküle an den energetisch günstigsten Plätzen adsorbieren und es kommt zur Ausbildung von Rhomben in Analogie zur Volumenkristallstruktur der Paraffine. Ohne stabilisierenden Einfluss des Lösungsmittels kommt es zu dendritischem Wachstum bei der PVD. Die Kombination aus Lösungsmittel (Dampfdruck) und Oberflächenenergie bestimmt Nukleation und Wachstum aus Lösung und damit die resultierenden Oberflächenstrukturen.

Kapitel 7) *Kotransport von Octacosan-1-ol und Wasser in der Dampfphase und Adsorption auf HOPG*

Bislang wurden mehrere unterschiedliche Beschichtungsverfahren zur Herstellung dünner OC-Filme angewandt und ausgewertet, um ein Verständnis vom „*Self-assembly*“-Prozess von OC an der Grenzfläche von HOPG-Substraten zu entwickeln. Dafür konnten die kombinierten Ergebnisse von in-situ STM, AFM („*drop coating*“) und PVD einige Erkenntnisse liefern. Als Resultat für das Wachstum aus Lösung ist ein Stranski-Krastanov-Wachstumsmechanismus erkannt worden. Nach Verdunstung des Lösungsmittels (nur bei „*drop coating*“) wurden Umlagerungen und Reifungsprozesse beobachtet. Im Gegensatz dazu, zeigten die Schmelzexperimente aus Kapitel 5) und die PVD aus Kapitel 6), dass weitere Veränderungen der Oberfläche nach der Probenpräparation nicht mehr stattfinden. Die Aktivierungsbarriere der Oberflächendiffusion für OC-Moleküle wird bei Raumtemperatur nicht überschritten. Für die aus Lösung entstandenen Strukturen bedeutet dies einen Einfluss der Lösungsmittelmoleküle als einhüllende Solvathülle. Diese Solvathülle scheint als „Katalysator“ für Umlagerungen und Reifungsprozesse verantwortlich zu sein.

Doch wie ist der Einfluss des natürlichen Solvens Wasser für die Entstehung der epikutikularen Wachskristalle zu erklären, wenn erste Lösungsversuche von OC in Wasser zeigen, dass die Löslichkeit gegen null tendiert (in der Literatur gibt es keine Angaben zur Löslichkeit von OC in Wasser)? Verschiedene Verfahren wurde angewendet, um eine Wasser/Octacosan1-ol-Lösung herzustellen. Dabei wurde versucht, OC mittels:

- a) temperiertem Ultraschallbad in Lösung zu bringen
- b) Erhitzen des Lösungsmittels unter Zugabe des Feststoffes in Lösung zu bringen
- c) einfachem Ruhen des Ansatzes über einen Zeitraum von mehreren Tagen bis Wochen in Lösung zu bringen
- d) Überschichten einer OC haltigen Chloroform-Lösung mit Wasser in Lösung zu bringen

Sämtliche Versuche führten jeweils zur Ausbildung fester Krusten auf/an der Wasser/Luft- bzw. Chloroform/Wasser-Grenzfläche. Die Kontrolle der Präparation bzw. Messung der Konzentration an gelösten Molekülen konnte durch Aufbringen der wässrigen Lösung (sukzessive Steigerung des Volumens bis auf 200 µl) auf geeignete Substrate erfolgen. Durch AFM-Messungen konnte die Oberflächenbedeckung im Falle der Adsorption bestimmt werden. Es stellte sich heraus, dass die gelösten Mengen an OC nicht einmal den Bruchteil einer Submonolagenbedeckung ausmachten. Im AFM zeigte sich für alle Präparationsmethoden die freie Substratoberfläche.

In der Natur aber kann der Selbstorganisationsprozess von Wachsen auf pflanzlichen Oberflächen durchaus unter dem Einfluss von Wasser stehen. Der Weg der Wachse durch die Kutikula an die Blattoberfläche ist noch nicht vollständig geklärt, aber der Transport von Wachsen aus den Epidermiszellen des Blattes erfolgt parallel zum Wassertransport. Die Frage nach einer adäquaten Präparationsmethode führte auf folgenden Weg. Im Falle der Präparation mit siedendem Wasser konnte ab einer Temperatur von 356 K das Schmelzen des Feststoffes auf der Wasseroberfläche beobachtet werden. Ab diesem Zeitpunkt verhielt sich die Lösung wie die zweier unmischbarer Komponenten. Der Dampf oberhalb der flüssi-

gen Phase sollte sich entsprechend dem einer gleichzeitigen Destillation der reinen Komponenten verhalten. Das Gemisch siedet, wenn $p_{\text{ges}} = p_{\text{H}_2\text{O}} + p_{\text{OC}}(n) = \text{Atmosphärendruck}$. Der Dampfdruck p_{ges} ist größer als der Dampfdruck jeder Einzelkomponente $p_{\text{H}_2\text{O}}$, $p_{\text{OC}}(n)$. Die Zusammensetzung des Destillats ist vom Mengenverhältnis der Komponenten unabhängig, die beiden Stoffe finden sich im Destillat im Verhältnis ihrer Dampfdrücke bei Siedetemperatur. Dies bedeutet für die Dampfphase über der Mischung am Siedepunkt von H_2O , dass auch OC in der Dampfphase enthalten ist. Dieses Verfahren findet als „Wasserdampfdestillation“ Verwendung und dient zur schonenden Abtrennung von organischen Substanzen, auch wenn diese nur in geringen Ausbeuten erhalten werden. Die Prozedur der Wasserdampfdestillation wurde in einer offenen Apparatur mit metallinem Kühlfinger durchgeführt. Der Kühlfinger wurde mit Leitungswasser gekühlt, so dass die auf ihm angebrachte HOPG-Probe konstant bei ca. 305 K gehalten werden konnte. Die Position des Kühlfingers befand sich etwa 10 cm über der siedenden Flüssigkeit um 45° zur flüssig/Luft-Grenzfläche verkippt, damit kondensierendes Wasser von der Probenoberfläche ablaufen konnte. Der Siedevorgang wurde über einen Zeitraum von 3 Std. unter ständiger Kontrolle der Temperatur der Mischung (diese betrug konstant 373 K) durchgeführt. Den Beweis für den Kotransport von OC in Wasserdampf liefern die Teilbilder der Abb. 7.2.

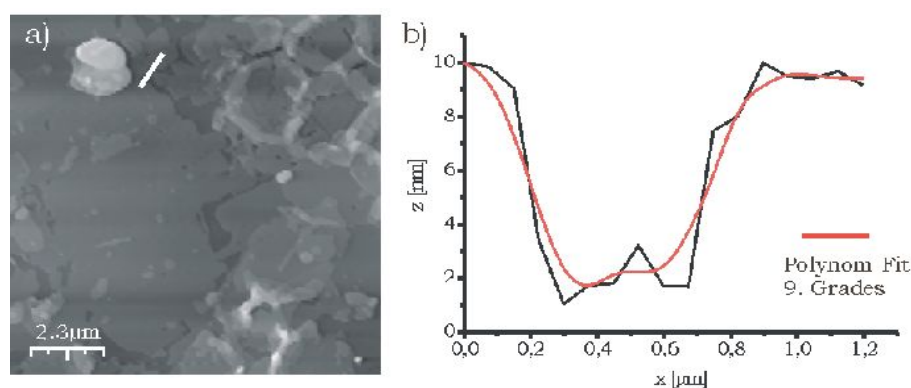


Abb. 7.1: Linescan über die Schichten der Basis der Netzwerkstruktur.

Für die Übersichtsaufnahme in Teilbild a) fällt eine Netzwerkstruktur aus verzweigten OC-Schichten auf. In den Bereichen, wo die Netzwerkstruktur nicht existent ist, kann man ausgeprägte Inseln erkennen. Diese bilden scheinbar die Basis, auf der die Netzwerkstrukturen aufliegen. Im Phasenbild b) des Teilbilds a) erkennt man als helle Strukturen vorwiegend die Stufenkanten der einzelnen Lagen. Diese Lagen an sich zeigen einen einheitlichen Kontrast. Das Amplitudenbild zeigt im Detail die Stufenkanten der Netzwerkstruktur und der Inseln. Im weiteren Verlauf der Serie werden die Strukturen bei zunehmender Vergrößerung differenzierter. Der Linescan in Abb. 7.1 b) ist über einen Graben der Basis der Netzwerkstruktur gelegt. Der Fit zeigt eine Stufenhöhe von genau $8,03 \text{ nm} \pm 0,18 \text{ nm}$. Dieser Wert spricht für eine Bilagenanordnung der OC-Moleküle mit eingelagerter Wasserschicht in der Ebene der Hydroxyl-Gruppen, wie es schon in Abschnitt 3.4.3, Abb. 3.25 beschrieben wurde. Dies bedeutet, wir können erneut von einer kristallinen Schicht von orthogonal zur HOPG-Oberfläche ausgerichteten OC-Molekülen ausgehen.

Im Höhenprofil der Abb. 7.3 wird der Aufbau der Netzwerkstruktur deutlich. Diese besteht aus einer Abfolge 4 nm und 8 nm hoher Stufen, die wieder auf monomolekular und bimolekular hohe Stufenkanten von orthogonal zur Oberfläche orientierten Molekülen schließen

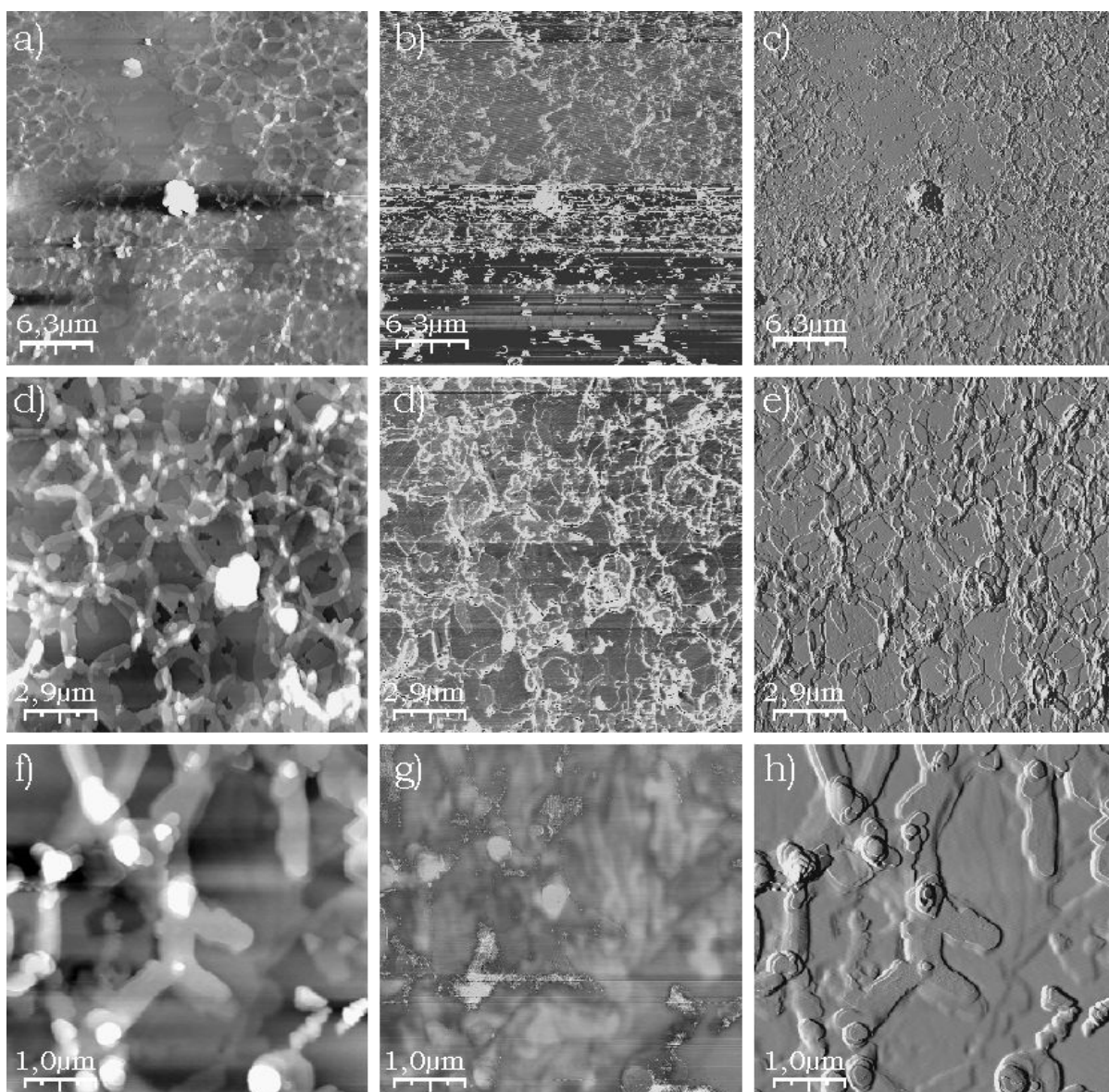


Abb. 7.2: AFM-Aufnahmen der Präparation von OC aus H_2O -Dampf auf HOPG. Bilder einer Zoom-Serie aus einem $32 \mu m^2$ Scanbereich mit a) topographischen Information, b) Phasenbild und c) Amplitudenbild. Für die Teilbilder d), e), f) und g), h), i) gelten die gleichen Abfolgen.

lassen. Die Terminierung der Terrassen kann nicht mit Sicherheit bestimmt werden. Anhand der Phaseninformation aus Abb. 7.2 Teilbild g) kann eine Modulation der Oberfläche erkannt werden, die anhand der Topographischen Daten nicht auszumachen ist. Diese Modulation kann aber keiner der Strukturen zugeordnet werden, vielmehr verschmelzen die Kontraste derart, dass eindeutige Zuordnungen die chemische Zusammensetzung betreffend anhand dieser Daten nicht gemacht werden können. Diese Modulation hat ihren Ursprung in einer veränderlichen Wechselwirkung der AFM-Spitze zur an und für sich glatten OC-Terrasse und kann als Modulation der Oberflächenenergie ihren Ursprung in einer nicht dichtest gepackten Molekülanordnung haben, oder die Kopfgruppen der Moleküle dieser Lage sind unterschiedlich ausgerichtet. Hier kann sowohl einmal die Hydroxyl-Gruppe ein Teil der Grenzfläche zur Luft hin sein, oder sie zeigt in Richtung des Substrats.

Das Wachstum dieser Strukturen kann erneut durch die DLA-Theorie, den Prozess der

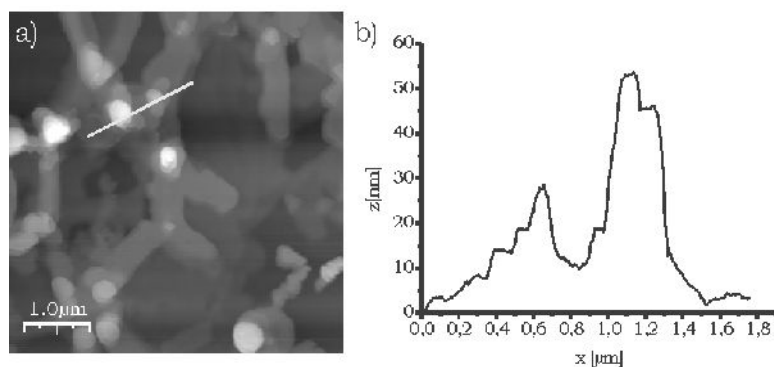


Abb. 7.3: Höhenprofil der Netzwerkstruktur.

diffusionslimitierten Aggregation, für diese Probenoberfläche beschrieben werden. Die Schichten der Basis sind zu Beginn der Präparation wahrscheinlich durch das Zusammenwachsen vieler kleiner Inseln entstanden. Solange der Materialfluss aus der Gasphase (Wasser/OC) konstant bleibt, werden sich weiterhin geschlossene Schichten ausbilden. Bei abnehmendem Materialfluss kommt es zur Ausbildung von armförmigen Fortsätzen an den Wachstumszentren.

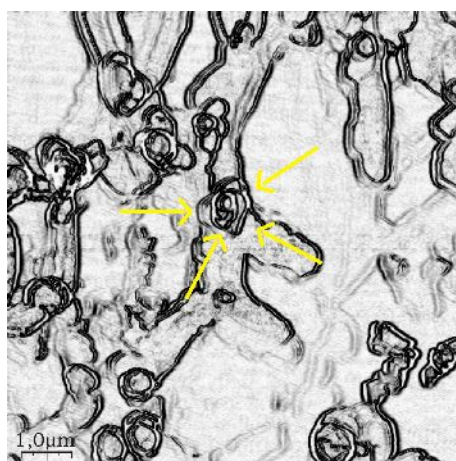


Abb. 7.4: Differenzierte AFM-Aufnahme des Wachstumsmechanismus der Netzwerkstruktur.

In Abb. 7.4 ist die Netzwerkstruktur gezeigt. Mittels einer Bildnachbearbeitung konnten die Stufenkanten stark betont werden. Der mit gelben Pfeilen markierte Bereich zeigt die kristallinen Facetten eines der Wachstumszentren der Netzwerkstruktur. An diesen Punkten beginnend pflanzt sich das Wachstum über die Inseln fort. Das Wachstumszentrum selbst liegt in einer hexagonalen Kristallform vor. Die an und für sich äquivalenten Adsorptionsplätze an den Seiten eines Hexagons können durchaus anisotrop sein. Hierbei handelt es sich um eine typische Kristallform der Paraffine, wie schon in Kapitel 3) (Abb. 3.17) vorgestellt, wenn das Wachstum an den $\{010\}$ Facetten gehemmt ist. Dieses Blockieren aktiver Adsorptionsplätze wird von adsorbiertem Wasser an diesen Facetten ausgelöst. Am hexagonalen Keim beginnt das Wachstum in alle Hauptsymmetrierichtungen. Bei abnehmender Depositionsrate treffen Moleküle auf eine Terrasse, diffundieren über die Oberfläche, treffen an eine Facette und adsorbieren unter diesen Bedingungen reversibel. Dabei muss von Stufenkantendiffusion ausgegangen werden, denn OC-Moleküle adsorbieren scheinbar nur an bevorzugten Adsorptionsplätzen der hexagonalen Grundstruktur. Je länger die Arme werden und je weiter sie in das Diffusionsfeld hineinragen, desto wahrscheinlicher ist das

Auftreffen von Molekülen an einem der Arme. Daraus folgt ein Wachstum der Arme und nicht mehr das Verschmelzen der Inseln. Diese Arme wachsen solange weiter, bis sie auf einen anderen treffen, mit dem sie dann verschmelzen. Es entsteht die Netzwerkstruktur mit der Symmetrievorgabe des Kristallkeims. Fallen die schnellen Wachstumsrichtungen nicht mit den kristallographischen Hauptorientierungen zusammen, so kann in diesen Richtungen eine deutliche Facettierung und erhöhte Anzahl von Kinks erwartet werden. Das Wachstum in eine dieser Richtungen ist dann durchaus beschleunigt. Ob auf Basis dieser Struktur Platelets entstehen können, ist zur Zeit nicht geklärt und bedarf weiterer Untersuchungen.

In Gegenwart von Wasser konnte keine Heteronukleation auf HOPG beobachtet werden. Dies mag durch verschiedene Aspekte begründet sein (z.B. Wasserfilm auf der Substratoberfläche), aber dennoch kann man für das Wachstum von Wachskristallen auf Blattoberflächen diese Ergebnisse wie folgt interpretieren. Die Selbstorganisation von OC-Molekülen geschieht in Gegenwart von Wasser, welches als Solvens die Oberflächendiffusionsbarriere derart senkt, dass Moleküle über Substrat und Paraffinoberflächen diffundieren können. Dieses Ergebnis steht in Analogie zu den Ergebnissen der „*Drop coating*“-Beschichtung aus Chloroform. Nur ein Templateffekt des Substrats konnte nicht direkt beobachtet werden.

Kapitel 8) *Rekristallisation von Octacosan-1-ol auf artifiziellen Polymeren*

Ziel dieses Kapitels ist die Beantwortung der Frage nach dem Mechanismen des Wachstums von Plateletstrukturen auf der natürlichen Oberfläche der pflanzlichen Kutikula. Dort, wo nur Wasser als notwendiges Solvens zur Verfügung steht und wohl orientiertes Plateletwachstum auslöst, kann als weitere Voraussetzung für das Wachstum kristalliner Platelets (s. Abb. 3.2), eine epitaktische Beziehung zum Substrat vermutet werden. Intuitiv erwartet man einen epitaktischen Templateffekt seitens des biopolymeren Kutins aber *nicht*, allenfalls von darauf selbstorganisierten, kristallinen Inseln und Schichten des Wachses selbst, wie sie in den vorangegangenen Abschnitten beschrieben wurden. In diesem Kapitel soll der Frage nachgegangen werden, inwieweit diese Erwartung gerechtfertigt ist.

In Kapitel 3) ist bereits auf den Aufbau und die physikalischen Eigenschaften der pflanzlichen Kutikula eingegangen worden, eine direkte Messung mit molekularer Auflösung der Oberfläche einer pflanzlichen Kutikula mittels AFM ist aber bislang noch nicht gelungen⁴³. Verschiedene Faktoren (Austrocknung/Schrumpfung) beeinflussen eine solche Messung. Daher kann man über die Anordnung der Polymere in der Matrix keine eindeutigen Aussagen treffen. Ein indirekter Ansatz zur Strukturaufklärung ist der hier gewählte Vergleich des Rekristallisationsverhaltens von Wachsen auf der Oberfläche der pflanzlichen Kutikula mit dem auf künstlichen Polymerfolien. Einerseits sollten die Polarität und die Hydrophilie der Polymerfolien maßgeblich das Kristallisationsverhalten und den Habitus der Kristalle beeinflussen, andererseits kann auch eine epitaktische Beziehung zu einem symmetrieäquivalenten Substrat durch gezielte Auswahl von kristallinen oder teilkristallinen Polymeroberflächen forciert werden. Aus diesem Grund wurden Polymerfolien unterschiedlicher Zusammensetzung benutzt: PA6, iPP und PC (s.u.). Bedingt durch den molekularen Aufbau und die Art der funktionellen Gruppen an der Grenzfläche kann das Adsorptionsverhalten derart manipuliert werden, dass dem natürlichen Vorbild entsprechend vergleichbare Strukturen entstehen. Die Daten zu diesen Folien sind wie folgt:

iPP (iso-Polypropylen): Schichtdicke 6 µm, kristallisiert.

PC (Polycarbonat): Schichtdicke 3 µm, einachsig verstreckt und kristallisiert.

PA6 (Polyamid 6 /Nylon): Schichtdicke 12 µm, kristallisiert.

⁴³ Das NEES Institut für Biodiversität der Universität Bonn beschäftigt sich eingehend mit der Erforschung molekularer Strukturen der pflanzlichen Kutikula mittels AFM.

8.1 Beschreibung der verwendeten Polymere

8.1.1 Isotaktisches Polypropylen (iPP)

Polypropylen ist das Polymerisationsprodukt von Propylen $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)$. Je nachdem die Methylgruppen in der Polypropylenkette angeordnet sind kann zwischen isotaktischem, syndiotaktischem und ataktischem Polypropylen unterschieden werden. Isotaktisches Polypropylen (iPP) weist einen stereoregulären Anordnung der Methyl-Gruppen aus, wobei diese in dieser Modifikation regelmäßig zu einer Seite hin ausgerichtet sind [NAT60]. Bei syndiotaktischem Polypropylen (sPP) alternieren die Methylgruppen [PHI96]. Bei ataktischem Polypropylen (aPP) beobachtet man eine statistische Verteilung der Methylgruppen vor. Während aPP nicht kristallisationsfähig ist, kristallisieren iPP und sPP. Grundsätzlich tritt bei Polypropylen Polymorphie auf, d.h. das Polymer kann in verschiedenen Kristallmodifikationen kristallisieren. Bei isotaktischem Polypropylen gibt die Literatur über vier verschiedene Möglichkeiten der Kristallisation Auskunft. Am häufigsten tritt die sogenannte α -Modifikation auf, die sich durch ihre monokline Elementarzelle auszeichnet und die die im Vergleich höchste thermodynamische Stabilität aufweist [NAT59]. Deutlich seltener findet man die β -Modifikation mit einer hexagonalen Einheitszelle, die sich bevorzugt bei einer schnellen Abkühlung der polymeren Schmelze ausbildet. Diese Modifikation wird häufig in den Oberflächenbereichen von Polypropylenproben gefunden, da die Abkühlgeschwindigkeit dort höher ist als im Volumen [KEI59]. Die Struktur der γ -Modifikation wurde erst im Jahre 1989 von Meille *et al.* endgültig aufgeklärt. Die orthorhombische Elementarzelle dieser Modifikation setzt sich aus Doppelschichten paralleler Helices zusammen, welche um 80° gegeneinander verdreht sind [MEI90]. Zusätzlich existiert im Falle von isotaktischem Polypropylen noch eine mesomorphe, smektische Modifikation, die vor allem bei extrem schnellem Abkühlen der Schmelze auftritt [KEI59], [NAT60], [MIL60], [PCA92], [NAT59a].

Die Moleküle von isotaktischem Polypropylen kristallisieren in der energetisch günstigsten Form einer 3_1 -Helix. Diese Konformation ergibt sich durch eine abwechselnde Folge von trans-, und gauche-Konformationen. Prinzipiell gibt es rechts- und linksdrehende Helices, die aus energetischer Sicht aber gleichgestellt sind [ELI81]. Da sich beim iPP die gauche-Konformation um einen Winkel von 120° von der trans-Konformation unterscheidet, werden drei Repetiereinheiten benötigt, um nach einer Windung der Helix die gleiche, nur durch eine Translation verschiedene räumliche Lage zu erreichen. Die Identitätsperiode der 3_1 -Helix beträgt $6,5 \text{ \AA}$.

8.1.1.1 α -Modifikation

Die monokline α -Phase ist die unter normalen Bedingungen wichtigste Kristallmodifikation. In der α -Phase sind die Helices in der Art angeordnet, dass die direkten Nachbarn einer Helix des einen Drehsinns immer aus drei Helices des anderen Drehsinns bestehen. Je nach Orientierung der Methylgruppen entlang der Kette können die unterschiedlich drehenden Helices ihrerseits wiederum in „auf“- und „ab“-Helices unterteilt werden. Daher wird die monokline α -Form in zwei unterschiedlichen Raumgruppensymmetrien beschrieben, C2/c ($\alpha 1$ -Form) und $\text{P2}_1/\text{c}$ ($\alpha 2$ -Form), die sich nur in der Anordnung der „auf“- und „ab“-Helices in der Einheitszelle unterscheiden. Die monokline α_1 -Modifikation, deren Struktur erstmals

von Natta und Corradini [NAT60] aufgeklärt wurde, zeigt eine statistische Verteilung der „auf“- und „ab“-Helixtypen [MNC72], [HIK73], [IMM80], [COR82], [NAP90], [GUE84]. Sie stellt die meist beobachtete Phase dar und wird durch Kristallisation aus der Schmelze bei hoher Unterkühlung gebildet [HIK73], [COR82], [GUE84]. Die α_2 -Modifikation entsteht bei geringer Unterkühlung oder durch Tempern bei hohen Temperaturen und stellt die stabilere Phase dar [HIK73], [COR82], [DER84], [GUE84]. Im Kristallgitter werden abwechselnde Schichten von „auf“- und „ab“-Helices beobachtet. Die Basisvektoren der Elementarzellen für die α_1 - und α_2 -Modifikation differieren nur geringfügig. In der Literatur liegen sie sich in den Bereichen $a = 6,61\text{--}6,66 \text{ \AA}$, $b = 20,73\text{--}20,98 \text{ \AA}$, $c = 6,49\text{--}6,53 \text{ \AA}$ und $\beta = 98,5^\circ\text{--}99,62^\circ$ [NAT60], [MNC72], [HIK73], [IMM80].

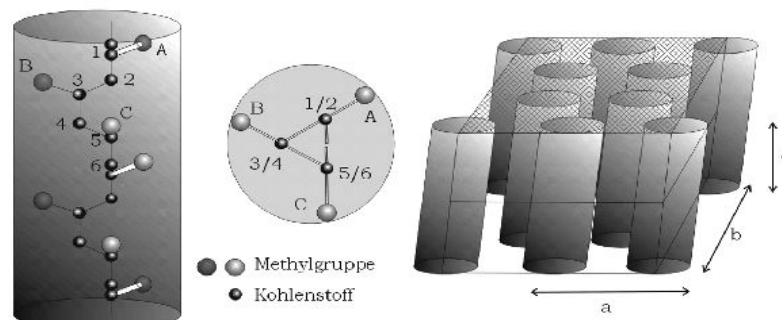


Abb. 8.1: Struktur in der Elementarzelle von iPP in der α -Form.

8.1.1.2 β -Modifikation

Für die β -Modifikation werden in der Literatur unterschiedliche Elementarzellen beschrieben [KEI59], [MEI94], da das Vorkommen der β -Modifikation seit vielen Jahren bekannt ist, aber hinsichtlich der genauen kristallographischen Ordnung nach wie vor keine Einigkeit besteht [KEI59], [TUJ64], [MEI94]. Strukturanalysen deuten jedoch auf eine triklinen Einheitszelle mit $a = b = 11,01 \text{ \AA}$ und $c = 6,49 \text{ \AA}$ der β -Phase [Meille94] und es liegt aufgrund von 2 unterschiedlichen Helixtypen in der trigonalen Einheitszelle eine sogenannte „frustrierte“ Struktur vor [LOZ96]. Trotz gleichen Drehsinns werden für die Helices unterschiedliche kristallographische Umgebungen beobachtet. Unter normalen Verarbeitungsbedingungen tritt die β -Phase nur selten auf, darüber hinaus ist sie metastabil. Vergleicht man die physikalischen Eigenschaften der α -Modifikation mit der β -Modifikation, so zeigt sich ein niedriger Schmelzpunkt, eine höhere Kristallisationsgeschwindigkeit und eine niedrigere Dichte [TUJ64], [MEI94]. Aufgrund der thermodynamischen Instabilität der β -Modifikation unterliegt sie unter Normal-Bedingungen [TUJ64] einer Phasenumwandlung in die α -Form. Untersuchungen von Meille et al. erklären eine mechanische Instabilität der β -Phase dadurch, dass ausgelöst durch eine Dehnverformung eine dichtere Molekülpackung entsteht und eine Umkristallisation auslöst [MEI94].

8.1.1.3 γ -Modifikation

Außer der α - und β -Modifikation wird für iPP noch eine γ -Modifikation beschrieben [TUI64]. Meille et al. [MEI90] schlagen eine Elementarzelle mit den Basisvektoren $a = 6,55 \text{ \AA}$, $b = 21,57 \text{ \AA}$, $c = 6,55 \text{ \AA}$, $\alpha = 97,4^\circ$, $\beta = 98,9^\circ$ und $\gamma = 97,4^\circ$ vor. Es werden Schichtstrukturen Schichten paralleler 3_1 -Helices beobachtet, die so übereinander gestapelt sind, dass die Kettenachsen zweier benachbarter Schichten um $\sim 80^\circ$ gegeneinander rotiert sind. Für die Kristallstruktur kann alternativ eine flächenzentrierte, orthorhombische Einheitszelle mit $a = 8,54 \text{ \AA}$, $b = 9,93 \text{ \AA}$ und $c = 42,41 \text{ \AA}$ (Raumgruppe Fddd) angegeben werden. Die triklinische Elementarzelle ist als Teil der orthorhombischen Elementarzelle anzusehen. Die γ -Modifikation entsteht durch Kristallisation niedermolekularer Fraktionen oder unter hohen Drücken um etwa 200 Mpa. Ihre Entstehung ist unter normalen Kristallisationsbedingungen nicht möglich und besitzt daher auch keine praktische Bedeutung.

8.1.1.4 Smektische Phase

Wird eine iPP Schmelze abgeschreckt, so wird eine mesomorphe Form beobachtet, die eine Phase zwischen der kristallinen und der amorphen Phase ausbildet. Natta [NAT59] bezeichnet diese Phase als smektische Phase. Sie besteht aus kleinen bzw. unzureichend auskristallisierten Bereichen der α -, β - und γ -Modifikationen. Dabei ist das primäre Strukturelement immer noch die 3_1 -Helix. Im Vergleich zur α -Phase ist die mesomorphe oder smektische Phase thermodynamisch instabil und es kommt bei Temperaturen zwischen 60°C und 120°C zur Umwandlung in die α -Phase [MIL60], [PCA92].

8.1.2 Polyamid 6 (PA 6, Nylon, Perlon)

Das im Rahmen dieser Arbeit verwendete Polyamid 6 ist ein aliphatisches Polyamid. Es gehört zu der Gruppe von Polyamiden, die in der englischsprachigen Literatur allgemein als „Nylons“ bezeichnet werden. Die namensgebende Strukturkomponente ist die *Amid-Gruppe* (Abb. 8.2), die beim Zusammenschluss zweier Monomere entsteht.

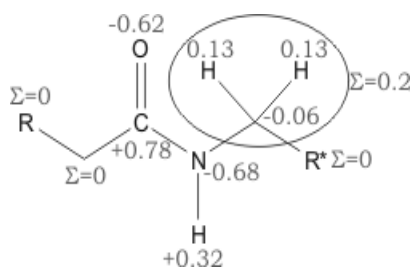


Abb. 8.2: Ab initio-Berechnung der Ladungsverteilung im wasserstoffverbrückten Nylon-Monomer [DAS96].

Die Amid-Gruppe wird aus zwei verschiedenen funktionellen Gruppen gebildet-formal aus einer Carboxyl- und einer Aminogruppe. Der Schlüssel zum Verständnis der tertiären und quartären Strukturmerkmale von Polyamiden, insbesondere des Polymorphismus, sind die geometrischen und physikalisch-chemischen Eigenschaften der Amid-Funktionalität.

Die Benennung der Polyamide ist denkbar einfach und wird folgendermaßen vorgenommen:

Polyamid-n : $[-(\text{NH}-\text{CO})-(\text{CH}_2)_{n-1}-]$ als Beispiel: Polyamid 6 bedeutet eine Amid-Gruppe und insgesamt 6 Kohlenstoffe in der Kette einer Monomereinheit.

Polyamid-m,n : $[-(\text{NH}-\text{CO})-(\text{CH}_2)_{n-2}-(\text{CO}-\text{NH})-(\text{CH}_2)_m-]$ als Beispiel: Polyamid 6,6 bedeutet 2 Amid-Einheiten die mit $(n-2)$ - CH_2 -Gruppen verbunden sind, mit insgesamt 6 Kohlenstoffatomen. An der mittleren Amid-Gruppe folgend befindet sich noch eine weitere CH_2 -Kette mit 6 Gliedern.

Die Arbeiten von Pauling und Corey aus den 30er und 40er Jahren des letzten Jahrhunderts zeigten, dass die Amidgruppe in einer starren und planaren Struktur vorliegt. Die zentrale C-N-Bindung weist aufgrund einer Resonanzstabilisierung über die benachbarten vier Atome $-\text{CO}-\text{NH}-$ einen 40%igen Doppelbindungscharakter auf. Die Amidgruppen liegen meist in trans-Konfiguration vor [VOE92]. Die zweite Strukturkomponente ist die Methylen-Gruppe, die als (unverzweigte) Methylenkette mit unterschiedlicher Anzahl von C-Atomen im Polyamid vorkommt. Das Polymer wird durch die wechselnde Abfolge von Amidgruppen und Methylenketten charakterisiert. Die letzte Strukturkomponente stellen die Endgruppen dar, die je nach Herstellungsverfahren und -bedingungen unterschiedlich funktionalisiert sein können. Das hier verwendete Polyamid besitzt Carboxyl-Gruppen als funktionelle Einheit.

Amide sind die am wenigsten reaktiven Derivate der Carbonsäuren. Ursache hierfür ist die bereits erwähnte Resonanzstabilisierung des freien Elektronenpaares am Stickstoff. Die bestimmende chemische Eigenschaft der Amidgruppe ist das Bestreben, intra- und intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden. Hierbei ist die Bildung der α -Helix bei Polypeptiden das Ergebnis der energetisch optimierten Einstellung erlaubter Konformationswinkel im Molekül und der Ausbildung einer maximalen Anzahl stabilisierender Wasserstoffbrückenbindungen. Diesem Prinzip folgt z.B. die Proteinfaltung unter Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen.

Im Laufe der Zeit kam es zu umfangreichen theoretischen und experimentellen Untersuchungen hinsichtlich des Polymorphismus der kristallinen Phasen von Polyamiden. Jones et al. und Puiggali et al. [JON96], [JON00], [PUI96] lieferten ein weiteres Indiz für die Bedeutung von Wasserstoffbrückenbindung (siehe dort). Eine Amid-Amid-Wasserstoffbrückenbindung wird stärker, wenn sowohl die CO- als auch die NH-Funktionalität jeder Amidgruppe jeweils einen Wasserstoffbrückenbindungspartner besitzen (kooperative Effekte) [GUN98].

In Abb. 8.2 ist die durch *ab initio*-Berechnungen bestimmte Ladungsverteilung für einen generischen Nylon-Polymer unter der Annahme voll ausgebildeter Wasserstoffbrücken dargestellt [DAS96]. Ein interessantes Ergebnis ist die Summenladung von +0.2 Elektroneneinheiten an der NH-benachbarten Methylen-Gruppe, die aufgrund einer Polarisierung durch das freie Elektronenpaar des Stickstoffs entsteht. Sie wird durch eine Netto-Gesamtladung der Amid-Funktionalität von -0.2 Elektroneneinheiten ausgeglichen.

8.1.2.1 α -Phase

Die α -Phase ist unter normalen Verarbeitungsbedingungen die stabile Phase. Sie besteht aus planaren Flächen, sog. „Rostebenen“. Die Moleküle innerhalb einer Ebene sind untereinander über H-Brücken verbunden, die Ebenen selbst über Van-der-Waals-Kräfte. Die Amidpositionen in zwei benachbarten Rostebenen alternieren um drei C-C-Abstände. Alle anderen Phasen lassen sich durch Temperatur- oder Druckveränderungen oder Zugstress in sie transformieren. In verschiedenen Literaturen wird die Raumgruppe als $P2_1$ oder $P2_1/c$ beschrieben [ARI64]. Für die kristalline Packung der α -Phase incl. der H-Brücken ergeben Rechnungen eine um 0.69 kcal/mol pro Amideinheit stabilere $P2_1$ Packung im Kristall [DAS96]. Die c-Achse ist entlang der Ketten definiert und ist bei $T = 133$ K etwa 17.24 Å, und bei $T = 423$ K etwa 17.4 Å lang [MIY80].

8.1.2.2 β -Phase

Für die β -Phase sind die Ketten wie im hexagonalen Nylon (γ -Phase) nicht gegeneinander verschoben, es existiert aber keine definitive Kristallstruktur. Es liegt eine modifizierte α -Phase vor. Die β -Phase hat keine praktische Bedeutung, einmal, da sie metastabil ist und sich in die α -Phase umwandelt, zweitens, da sie unter den normalen Prozessbedingungen nicht gebildet wird. Ein Grund für die Instabilität dieser Phase ist die eher zufällige Anordnung der Wasserstoffbrückenbindungen innerhalb einer Rostebene.

8.1.2.3 γ -Phase

In der γ -Phase haben die Molekülketten eine hexagonale Ordnung mit einem Kettenabstand von 4,8Å. Das ist der Abstand der durch H-Brücken verbundenen Moleküle. Aus Röntgenuntersuchungen konnte erkannt werden, dass die H-Brücken ihren Schwerpunkt in Ebenen, im Abstand der Länge einer Monomereinheit, haben. Die Molekülketten sind also nicht wahllos verschoben, sondern alternieren um einen durch die Peptidbindung hervorgerufenen C-C-Abstand.

Die beschriebenen Kristallstrukturen kann man mit abnehmendem Energieinhalt wie folgt ordnen:

- a) amorphes oder flüssiges Polyamid 6.
- b) γ -Phase: hexagonal kristallisiertes Polyamid 6 [ARI64].
- c) β -Phase: monoklin kristallisiertes Polyamid 6.
- d) α -Phase: monoklin kristallisiertes Polyamid 6 [HOL55].

Der strukturelle Unterschied zwischen der α - und der γ -Phase ist der sog. Diederwinkel der Amid-Methylen-Einheit. In der α -Phase liegt er zwischen 164°-168° und entspricht beinahe einer trans-Konformation. In der γ -Phase beträgt der Winkel 126°. Die Amid-Methylen-Einheit steht damit fast senkrecht zur Peptidebene, aber aufgrund dieses kleineren Dieder-

winkels folgt eine Kürzung der Polymerkette pro zwei Amideinheiten um etwa 0,33 Å. Betrachtet man die Stabilität der einzelnen Phasen, zeigt sich, dass die Konkurrenz zwischen H-Brückenbindung der Amid-Einheiten und Van-der-Waals-Kraft der CH₂-Glieder die endgültige Packungsdichte erklärt. Die stabilste Phase ist die α -Phase. Hier betragen die Abstände von H-Atomen der Methylengruppen benachbarter Rostebenen 2.140 Å. Dieser Abstand ist signifikant kürzer als der in der γ -Phase, 2.466 Å. Zum Vergleich kann man die H-H-Abstände im ideal gepackten Polyethylen betrachten. Mit 2.447 Å liegt der Abstand der Methylengruppen für dieses Polymer im Energieminimum. Für die Nylon-6-Phasen entspricht der H-H-Abstand dem Referenzwert am ehesten für die γ -Phase, der Abstand in der α -Phase erscheint zu kurz. Dieser kürzere Abstand wird durch die optimal zueinander ausgerichteten H-Brücken verursacht. Die resultierende Wechselwirkung bestimmt auch die thermische Stabilität der zwei Phasen zugunsten der α -Phase. Steigt jedoch die Anzahl der Methylengruppen im Seitenzweig, so steigt auch die Stabilisierungsenergie durch die Van-der-Waals-Wechselwirkungsenergie. Dies geht so weit, dass die Stabilisierung durch die H-Brücken überkompensiert wird, und die γ -Phase die stabilere Phase darstellt.

Es gibt interessante Trends für Polymere wie Nylon-6 in der α -Phase. Ab initio-Kraftfeld-Simulationen zeigen, dass die Länge der Kettenachse mit abnehmender Temperatur zunimmt. Für 0 K sind die Werte für die c-Achse 0.3-0.4 Å größer als bei RT. Dieser Effekt für Polymere wird durch zunehmende Torsionsbewegungen der Kettenglieder hervorgerufen, die bei RT im Mittelwert eine kürzere c-Achse bedeuten. In Analogie zeigt sich der Fall der Stabilisierung durch die Wasserstoffbrückenbindungen. Dies gilt für alle α -Phasen der unterschiedlichen Nylon Polymere und für die γ -Form von Nylon-4 und -6. Auch die Gitterparameter in Richtung der Wasserstoffbrücken, innerhalb einer Rostebene, sind bei 0 K größer als die bei RT. Höhere Temperaturen führen zu Torsions- bzw. Rotationsbewegungen, die eine effektivere Positionierung der an den Wasserstoffbrücken beteiligten Gruppen zulassen. Dieser Trend ist koinzident mit der Stabilität der α -Phase gegenüber γ -Phase im Nylon [DAS96].

8.1.3 Polycarbonat (PC)

Erste aromatische Polycarbonate wurden bereits 1898 (Einhorn) bzw. 1902 (Bischoff und Hedenström) als Ester der Kohlensäure entwickelt. Damals waren sie nicht in üblichen Lösungsmitteln löslich und fanden daher auch keine praktische Anwendung. Erst Schnell synthetisierte für die Bayer AG technisch anwendbare aromatische Polycarbonate. 1953 wurde das Patent auf das Polycarbonat unter dem Markenzeichen Makrolon® eingetragen und ab 1958 kam es zur industriellen Produktion dieses Kunststoffes. Erste bekannte Anwendung war die hauchdünne und extrem reißfeste Polycarbonatfolie Makrofol®, die Agfa für die Herstellung von Filmen nutzte. Sie wurde auch in dieser Arbeit als Substrat für unterschiedliche Adsorptionsexperimente verwendet. Mehr oder minder gleichzeitig entdeckte D.W. Fox von General Electrics 1953 während der Versuche mit Polyesterharzen, dass sich in einer Flasche eine durchsichtige Masse gebildet hatte. Aus ihr konnte ein Rührstab nicht mehr herausgezogen werden. Nachdem die Glasflasche zerstört wurde erkannte man die Zähigkeit des entstandenen Kunststoffkörpers, der nicht mit Hammerschlägen zerkleinert werden konnte. Auf Basis dieser Entdeckung wurde das Polycarbonat Lexan® von General Electrics ab 1973 industriell hergestellt [BAY].

Polycarbonat ist das Reaktionsprodukt einer Polykondensation aus Phenol und Aceton zu Bisphenol und anschließender Umesterung, entweder mit Diphenylcarbonat bei hohen Temperaturen unter Phenolabspaltung oder durch Lösen des Bisphenol A Komplexes in Pyridin nachfolgender Reaktion mit Phosgen unter Freisetzung von HCL [SNE67]. Die Strukturformel des resultierenden Polycarbonats ist in Abb. 8.3 dargestellt.

8.1.3.1 *Physikalische und chemische Charakterisierung*

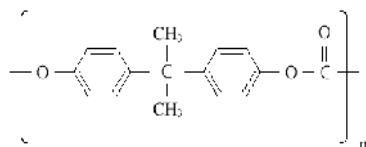


Abb. 8.3: 3-1: Poly-(Bisphenol-A-Carbonat)

Das Polycarbonatmonomer enthält zwei funktionelle Gruppen, die potentielle Reaktionspartner für die Kristallisation darstellen: den Bisphenol-A-Rest mit seinen beiden Methylgruppen und die Carbonylgruppe. Eine Schichtenbindung über die Methylgruppen ist extrem unwahrscheinlich, da sie eine sehr inerte Struktur darstellen. Im Vergleich dazu ist die Carbonylgruppe wesentlich polarer und reaktionsfreudiger.

Unter Normalbedingungen ist die Struktur des Festkörpers nicht genau definiert. Zwei Modelle sind zurzeit im Gespräch, die einen ersten, wohl aber keinen endgültigen Ansatz zur Beschreibung der Kettenanordnung im Polymer liefern. Der erste Ansatz beschreibt das Packungsverhalten als entweder homogen oder zufällig angeordnet, vergleichbar einer isotropen Schmelze oder einem Gummi [HUT91], [ROB98], [UTZ99]. Der zweite Ansatz beschreibt einen kristallinen Charakter der Kettenanordnung im Polymer. Die Domänen sind klein und werden nur durch wenige Repetiereinheiten einiger Polymerketten gebildet [KLU97], [WHY97]. Die Domänen variieren in der Ausdehnung von 10 Å bis zu 50 Å und sind zufällig in einer globalen desorganisierten Matrix angeordnet. Beide Annahmen stimmen mit der Tatsache überein, dass keine langreichweitige Ordnung vorhanden ist [CER87], [CER91]. Im Gegensatz zum iPP und Nylon 6 werden auch keine sphärolithischen Kristallstrukturen beobachtet. Unterhalb der Glasübergangstemperatur gibt es nur einen amorphen Bereich.

In Abbildung 8.4 sind die kristallographischen Daten der vermuteten Einheitszelle zusammengefasst. O'Conner et al. [OCO02] haben für die Kettenfaltung in den amorphen Bereichen des Polycarbonats REDOR-NMR („rotational echo double resonance“)-Messungen durchgeführt und eine stochastische Anordnung der molekularen Einheiten bestätigen können (Ergebnisse siehe dort).

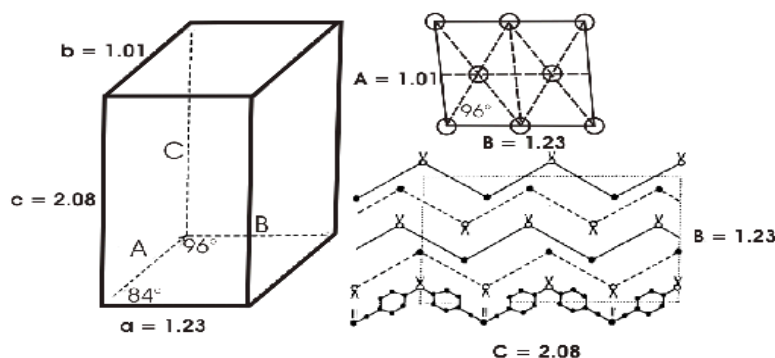


Abb. 8.4: Die Einheitszelle und ihre Projektion für Polycarbonat nach [BON66]. In der AB-Projektion sind die molekularen Achsen durch Kreise gekennzeichnet. In der BC-Projektion sind die oberen Ketten mit durchgezogenen Linien erkenntlich gemacht, die unteren durch gestrichelte Linien.

8.1.4 Polymere bzw. Polymerfolien allgemein: Kristallinität und Verstrecken

Alle drei oben genannten Polymere werden in gleicher Weise zu Polymerfolien verarbeitet. Sie zählen zu den Thermoplasten und lassen sich in einem bestimmten Temperaturbereich einfach (thermoplastisch) verformen. Dieser Vorgang ist reversibel und kann durch Abkühlung und Wiedererwärmung bis in den schmelzflüssigen Zustand beliebig oft wiederholt werden. Bei Überhitzung tritt die sog. thermische Zersetzung des Materials ein. Darin unterscheiden sich Thermoplaste von Duroplasten oder Elastomeren. Thermoplaste werden vor allem im Spritzgießverfahren verarbeitet (Spritzmassen), im Gegensatz zu Duroplasten (Pressmassen). Heutzutage ist die Extrusion das wichtigste Verarbeitungsverfahren.

Amorphe Kunststoffe beziehen ihre Stabilität aus den langen Molekülketten bei hohem Molekulargewicht und einer Verknotung der Moleküle ("Spaghetti-Strukturen"). In einem kristallinen Polymer weisen die Polymerketten eine geordnete Molekülstruktur auf. Der Begriff "kristallin" ist grundsätzlich falsch, da kristalline polymere Materialien real nur "teilkristallin" sind, da nur Teilbereiche kristallisieren und von amorphen Bereichen umgeben sind. Die Elementarzelle der kristallinen Struktur kann eben nicht durch einfache Translations-Operationen auf das gesamte Polymer abgebildet werden. Eine Nahordnung ist vorhanden, aber keine Fernordnung. Die Schmelzen vieler Polymere können so schnell abgekühlt werden, dass überhaupt keine Kristallisation stattfindet. Man erhält einen glasartigen, amorphen Zustand ohne Fernordnung der Grundbausteine. Begünstigt wird das Erreichen eines amorphen Zustandes vor allem durch unregelmäßige oder nur wenig regelmäßige Polymerketten (z.B. ataktisches Polypropylen, PMMA), da sie die Bildung von Elementarzellen und kristallinen Überstrukturen erschweren. Weiterhin behindern auch Vernetzungen das Kristallisieren der Molekülsegmente in ihrer unmittelbaren Nachbarschaft, was ebenfalls zu einem amorphen Zustand führen kann [BAT85].

Die Anordnungen der Ketten in amorphen Polymeren variiert naturgemäß entsprechend der Vielfalt im chemischen Aufbau der Moleküle. Als einfachste Vorstellung dienen, analog zu Makromolekülen in Lösung oder im gummielastischen Zustand, völlig ungeordnete Knäuel aus Polymerketten. Aber auch andere Modelle, die Andeutungen von Ordnungsstrukturen zulassen, also Bereichen, in denen die Polymerketten lokal eine Vorzugsrichtung aufweisen,

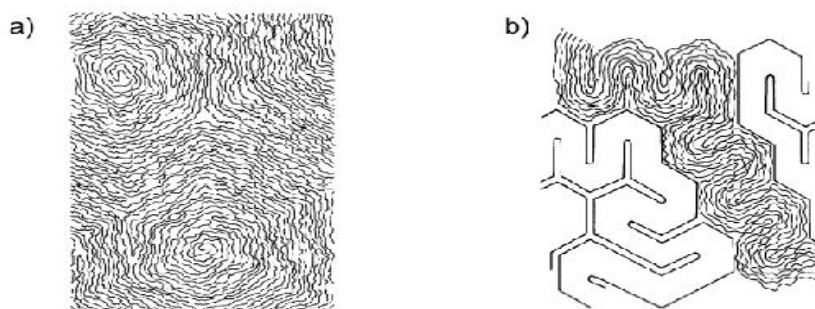


Abb. 8.5: Modellvorstellungen über den amorphen Zustand: a) Wabenmodell, b) Mäandermodell [BAT85]

wurden erfolgreich eingeführt. Als Beispiele seien das „Wabenmodell“ und das „Mäandermodell“ amorpher Polymere genannt (siehe Abb. 8.5) [BAT85], [PEC76].

8.1.4.1 Das Zwei-Phasenmodell teilkristalliner Polymere

Viele Polymere sind teilkristallin. Bei Abkühlung unter die Schmelztemperatur kristallisieren sie nur zu einem gewissen Anteil. Man erhält ein teilkristallines Gefüge, bestehend aus kristallinen und amorphen Bereichen [BAT85], [LEC93]. Der Anteil und die Struktur der kristallinen Phase ist von verschiedenen Faktoren abhängig wie:

- chemischer Zusammensetzung
- Taktizität
- Molmasse
- Grad der Kettenverzweigung
- Zusätzen wie Vernetzer, Weichmacher oder Stabilisatoren
- thermischer Vorgeschichte

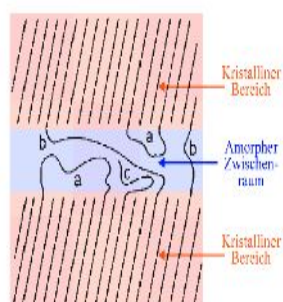


Abb. 8.6: Das Zwei-Phasenmodell teilkristalliner Polymere [BAT85] mit Schleifen a), durchlaufenden Polymeren b) und Polymer-Enden c).

Zur allgemeinen Beschreibung dieses teilkristallinen Gefüges verwendet man ein Zwei-Phasenmodell, bei dem ein Teil der Segmente jedes Makromoleküls am Aufbau von Kristalliten und ein anderer Teil am Aufbau des amorphen Restvolumens beteiligt ist (siehe Abb. 8.6). Die Kettenanteile der amorphen Bereiche werden dabei unterschieden nach: (a) Schlaufen, (b) Verbindungsmolekülen, (c) Kettenenden.

8.1.4.2 Lamellen

Die am häufigsten anzutreffende Grundstruktur in einem teilkristallinen polymeren Material ist die Lamelle. Sie zeichnet sich durch typische Dimensionen von 5-50 nm im Durchmesser und bis zu einigen Mikrometern in ihrer Längsrichtung aus. Charakteristisch für diese Struktur ist dabei die Orientierung der gefalteten Ketten senkrecht zur lateralen Ausdehnung der Lamelle. Bei einer Anordnung mehrerer Lamellen existieren, so wie im Rahmen des Zwei-Phasenmodells beschrieben, amorphe Zwischenräume, bei denen Verbindungsmoleküle den Zusammenhalt der einzelnen Lamellen untereinander gewährleisten (siehe Abb. 8.7). Gleichmaßen sind ausgedehnte Lamellen selbst ebenfalls nicht vollständig kristallin, sondern werden in bestimmten Abständen von amorphen Bereichen unterbrochen. Die Verbindungsmoleküle in diesen Zonen sorgen auch hier für eine Verbindung der kristallinen Segmente und damit die Stabilität der gesamten Lamelle [BAT85].

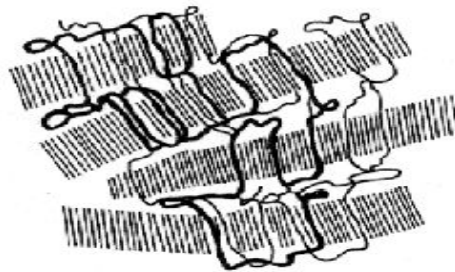


Abb. 8.7: Schematische Darstellung der Lamellen [BAT85].

Nach allgemeiner Auffassung ist die Bildung von Lamellen stets durch die vorangehende Entstehung kleiner, miteinander verbundener kristalliner Blöcke geprägt, die erst nach Tempern zu längeren kristallinen Segmenten verschmelzen. Dieses Verhalten konnte vor allem durch Röntgen- und rasterkraftmikroskopische Untersuchungen dokumentiert werden [HEK99], [HEK00], [HUG99], [IJ00].

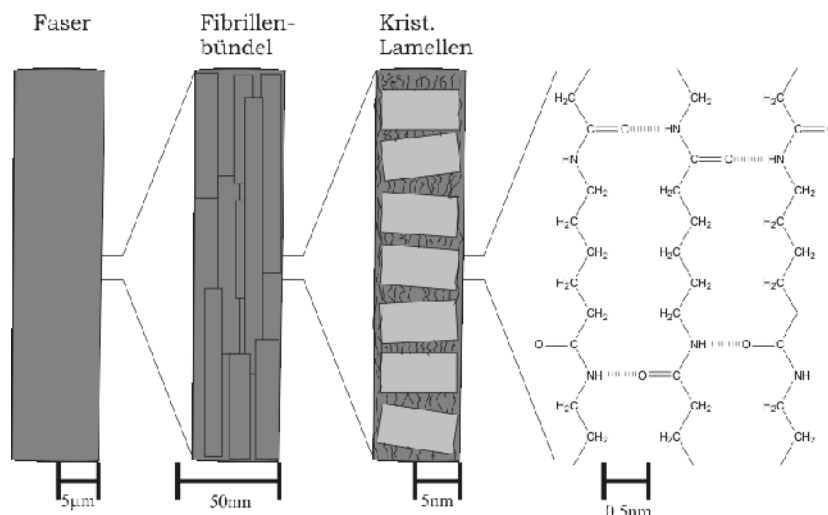


Abb. 8.8: Struktur-Hierarchien von Polymerfasern am Beispiel des PA6.

Einen Überblick über die Strukturhierarchien der Polymere, von der makroskopischen Faser bis hin zum molekularen Aufbau, soll für alle hier behandelten Polymere am Beispiel

des Polyamid 6 in Abb. 8.8 gegeben werden.

8.1.4.3 Sphärolithe

Lamellen können als morphologisches Grundelement betrachtet werden, aus dem sich weitere Überstrukturen aufbauen. Eine der wichtigsten dieser Strukturen, die in schmelz- oder lösungskristallisierten Proben auftritt, ist der „Sphärolith“ mit einem Durchmesser von etwa 10 bis 100 nm. Sphärolithe entstehen durch fortgesetzte radiale Verzweigung von Lamellen (Sekundärkeimbildung) zu Lamellenbüscheln, die aus einem Zentrum in die umgebende Schmelze/Lösung wachsen (siehe Abb. 8.9). Das Zentrum eines Sphärolithen ist ein an den Enden auseinander gespreiztes Bündel von einkristallinen Lamellen.

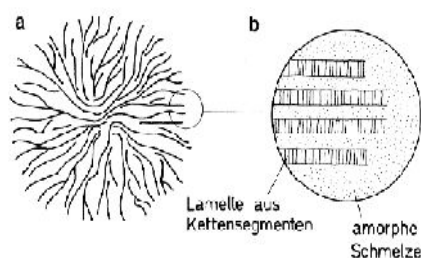


Abb. 8.9: Schematische Darstellung eines Sphäroliths, a) Gesamtstruktur, b) vergrößerter Randbereich [BAT85].

Zwischen den Lamellen, aus denen der Sphärolith besteht, befinden sich amorphes Material, Verunreinigungen und andere nicht kristallisationsfähige Anteile. Die einzelnen Lamellen sind durch zahlreiche Moleküle miteinander verknüpft, was die relativ große mechanische Stabilität sphärolithisch kristallisierter Proben erklärt. Die Molekülketten selbst sind, wie bereits erwähnt, senkrecht zur Längsrichtung der Lamellen und damit auch senkrecht zur radialen Wachstumsrichtung orientiert. Stoßen die Wachstumszonen verschiedener Sphärolithe zusammen, bilden sich ebene oder schwach gekrümmte Grenzflächen und die Sphärolithe erhalten eine polygone Form [BAT85]. Bei der Sphärolithbildung von iso-Polypropylen in der thermodynamisch stabilsten α -Modifikation treten zwei Komponenten aus primären und sekundären Lamellen auf, die sogenannte „crossed-hatched“-Strukturen ausbilden [MEN01]. Die primäre Komponente neigt dabei dazu, sich zu dicken Strängen und Bündeln anzuordnen, die das Zentrum der Sphärolithe bilden [BAE87]. Die sekundären Lamellen zeichnen sich durch ein langsames Wachstum und einen Winkel von $80,7^\circ$ aus, den ihre Wachstumsrichtung mit den Strängen der dominanten Komponente bildet („Homoepitaxie“) [NOR85], [PAD66]. Außerdem sind die sekundären Lamellen weniger stabil.

8.1.4.4 Shishkebab-Struktur

Wenn die Schmelze während der Kristallisation einer mechanischen Deformation unterliegt (z.B. Verstreckung, Scherung oder Rührvorgänge), beobachtet man in vielen Fällen eine Bildung von Bündelkeimen. Diese bestehen aus relativ wenigen, über große Dimensionen (einige 100 nm) parallelisierten Ketten. An der Oberfläche dieser Keime findet eine rasch verlaufende Sekundärkristallisation statt, die zu lamellaren, in regelmäßigem Abstand

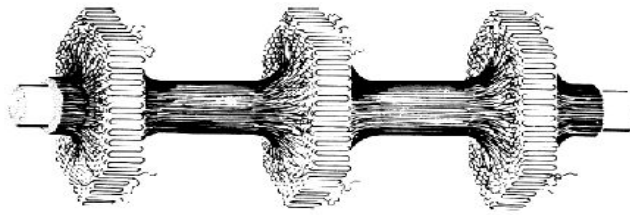


Abb. 8.10: Schematische Darstellung einer „Shishkebab“-Struktur [BAT85b].

entstehenden Aufwachsungen führt. Dieser Prozess wird als „Shishkebab“-Kristallisation [WUN73] oder Reihenkristallisation bezeichnet (siehe Abb. 8.10). Solche Shishkebab-Strukturen werden nicht nur bei der Kristallisation von iPP beobachtet, sondern auch bei der dehnungsinduzierten Kristallisation von Naturkautschuk, einem vernetzten Polymer. [KEL67].

8.1.4.5 Fibrillen

Verstreckt man teilkristalline Proben wie iPP, PC, und PA6 uniaxial oder biaxial, so werden die vorhandenen Lamellen zu einem gewissen Grad zerstört und es können sich neue Strukturen bilden, sogenannte Fibrillen [LUE04]. Als fibrilläre Strukturen bezeichnet man Aggregationen von Kristalliten, die, ähnlich wie Lamellen, einen kleinen Querschnitt aufweisen und ebenfalls eine Länge von mehreren Mikrometern erreichen können. Für den Fall des Polycarbonat gilt, dass im Falle einer Verstreckung der Grad der Kristallinität auch vom amorphen Zustand ausgehend erhöht wird.

Im Gegensatz zu Lamellen sind die Ketten in den kristallinen Bereichen hier aber nicht senkrecht, sondern parallel zur Längsrichtung der Struktur orientiert [BAT85]. Die sich oft zu größeren Fasern aggregierende Mikrofibrillen selbst sind teilkristallin und weisen eine wechselnde Abfolge von kristallinen und amorphen Bereichen auf. Die kristallinen Bereiche haben dabei eine Dimension von typischerweise 5-40 nm. Die Topologie der Ketten ist ähnlich wie bei teilkristallinen Materialien mit lamellarer Struktur, d.h. eine einzelne Kette kann viele verschiedene Kristallite und unter Rückfaltung mehrmals den gleichen Kristallbereich durchqueren. Durch gezieltes Tempern kommt es zu Ordnungsprozessen, wodurch amorphe und kristalline Bereiche zu einer sehr viel regelmäßigeren Struktur mit größeren Dimensionen aggregieren. In der Regel stellt sich auch eine größere Langperiode L ein (siehe Abb. 8.11).

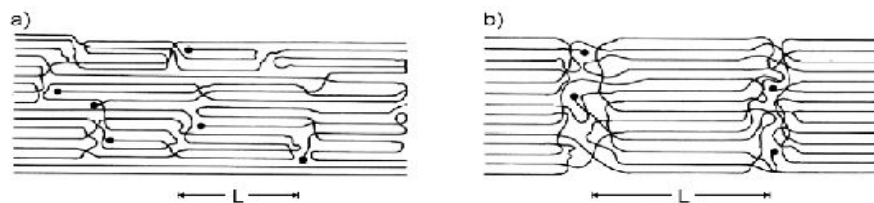


Abb. 8.11: Schematische Darstellung einer Fibrille, a) kaltverstreckt, nicht getempert, b) kaltverstreckt und getempert (L = Langperiode) [BAT85].

Lamellar kristallisierte Polymere erfahren bei einer Verstreckung eine extreme Umorientierung auf molekularer Ebene. Durch den Streckprozeß erfolgt zunächst eine partielle Zerstörung der lamellaren Strukturen bei hohen lokalen Spannungen (partielles Schmelzen). Die

entfalteten Molekülketten wandeln sich anschließend durch Verdrehung, Verdrillung, Abgleitprozesse und Scherung entlang der Achsen der Kristalle in ein neues, fibrilläres System um [PET65], [FRD83].

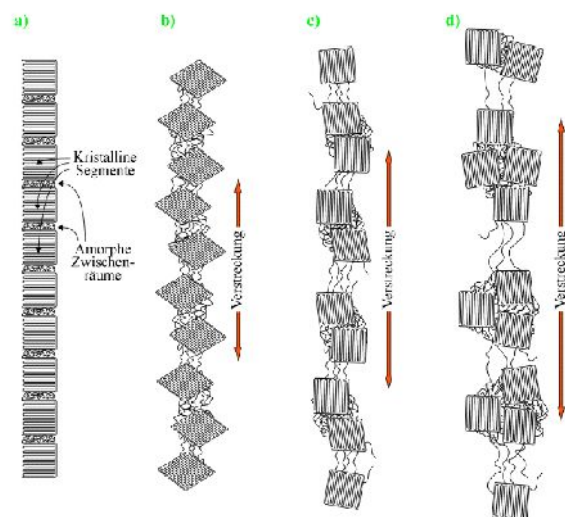


Abb. 8.12: Modell der Überstreckung in Übereinstimmung mit [LUE04].

Entsprechend Bild a) der Abb. 8.12 wird von einer rein lamellaren Ausgangsstruktur im unverstreckten Zustand ausgegangen (Modell a). Die teilkristallinen Lamellen bestehen dabei aus einer alternierenden Abfolge aus Kristalliten und amorphen Zwischenräumen, in denen eine Vielzahl von Verbindungsmolekülen für den Zusammenhalt der kristallinen Bereiche sorgen. Bei der Verstreckung werden die amorphen Bereiche gedehnt und die Molekülketten in den Kristalliten orientieren sich parallel zur Dehnungsrichtung. Die gesamte Struktur nimmt dadurch eine fibrilläre Form an (Modell b). Bei zunehmendem Verstreckungsgrad reißen einzelne Verbindungsmoleküle in den amorphen Zwischenbereichen und werden damit zerstört. Da die lokale Menge der zerrissenen Verbindungsmoleküle innerhalb einer Lamelle variiert, kommt es zu Agglomerationen einzelner Kristallite (Modell c), die untereinander eine vergleichsweise starke Bindung besitzen. Wird die makroskopische Dehnung der Probe weiter erhöht, so reißen nacheinander immer mehr Verbindungsmoleküle und es werden auch immer mehr Kristallite in die einzelnen Agglomerate eingebunden (Modell d), wodurch sich deren Dimension weiter vergrößert, wie es auch in der Abb. 8.13, einer im Rahmen dieser Arbeit angefertigten AFM-Topographie-Aufnahme einer iPP-Folienoberfläche zu sehen ist.

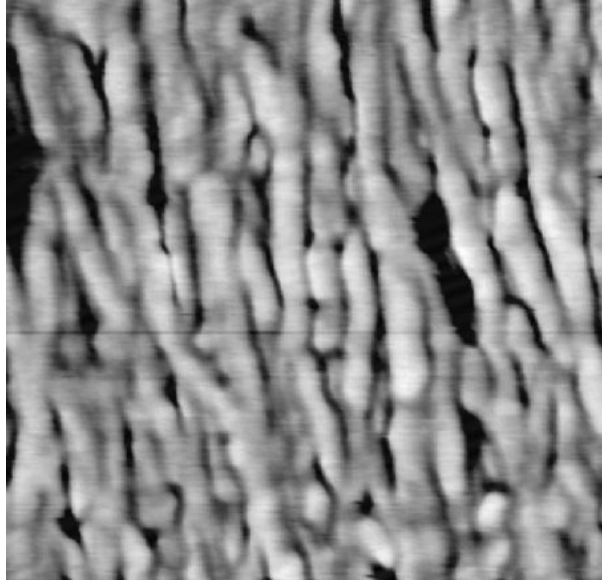


Abb. 8.13: AFM-Phasenbild einer iPP-Folienoberfläche. Entsprechend dem Modell der Überstreckung erkennt man auf der realen Oberfläche deutlich Verdickungen in den Fibrillen, in denen kristalline Patches aggregiert sind. (400 nm * 400 nm).

8.1.5 Herstellerangaben zu den verwendeten Polymerfolien

Bei der in dieser Arbeit verwendeten Polypropylenfolie handelt es sich um einen Polypropylen X-Ray-Film der Firma *Chemplex*[®]. Seine Dicke beträgt 6 µm und er besteht zu 95-98% aus isotaktischem Polypropylen.

Die für diese Arbeit verwendete Polycarbonatfolie wurde von der Firma *GoodFellow Cambridge Limited* bezogen. Im Handel ist es unter dem Markennamen *Makrofol KG*[®] bekannt, ist 3 µm dick, einachsrig orientiert und kristallisiert.

Die Polyamid 6 Folie stammt ebenfalls von *GoodFellow Cambridge Limited*. Die Dicke der Folie beträgt 12 µm.

8.1.6 Oberflächencharakterisierung der ausgewählten Polymerfolien

Dass Polymerfolien einen partiell kristallinen Charakter besitzen, ist bis zu diesem Punkt deutlich geworden. Bislang begrenzte sich die Strukturbeschreibung jedoch auf das Volumen der Polymerfolien und nicht auf die äußere Grenzfläche. Deren Rolle kann für die Rekristallisation nativer Wachsgemische bzw. deren Hauptkomponenten aber von entscheidender Bedeutung sein. Denn strukturbestimmend für den Habitus der auf ihnen rekristallisierten Wachskristalle kann wie auf pflanzlichen Kutikeln zum einen der Wachs oder das Wachsgemisch selbst sein, andererseits kann ein möglicher molekularer „Templateffekt“ der Oberfläche nicht ausgeschlossen werden.

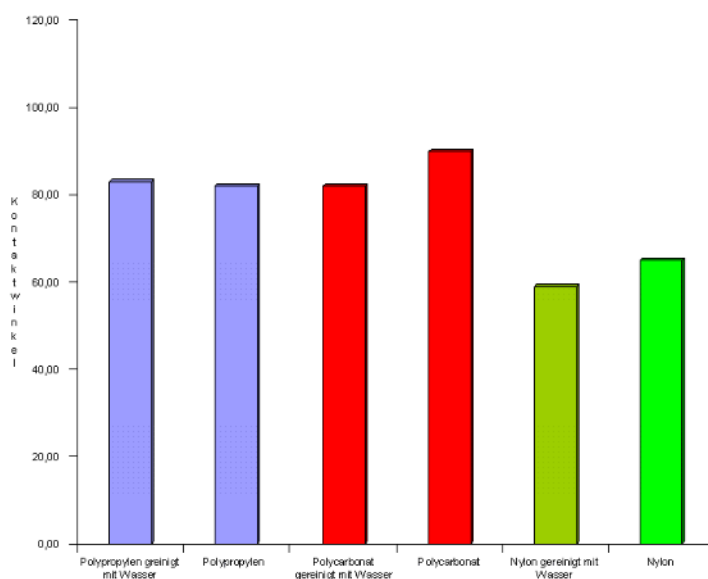


Abb. 8.14: Kontaktwinkelmessungen von Wassertropfen auf den Polymerfolien vor und nach der Reinigung.

Entsprechend den oben gemachten Ausführungen zur Kristallinität von Polymeren und Polymerfolien wurden die in dieser Arbeit verwendeten Substrate gezielt anhand ihrer unterschiedlichen Polarität und Kristallinität ausgewählt. Wie schon zuvor erwähnt, ist die Struktur der pflanzlichen Kutikula nicht geklärt und als natürliches „Polymer“ findet es vielleicht unter den verwendeten Polymerfolien ein Analogon. Alle Polymerfolien wurden verschiedenen Reinigungsschritten (Wasser/Ultraschallbad (US), Wasserdampf) unterzogen, um eine möglichst saubere Probenoberfläche gewährleisten zu können. Um mögliche störende Fremdchemikalien (Weichmacher) aus den Folien zu entfernen, wurden sie mehrere Stunden einer Wasserdampf-atmosphäre ausgesetzt. Dabei sollten mögliche Verunreinigungen aus den Folien entfernt werden. Nach jedem Reinigungsschritt wurden die Oberflächen der Folien mikroskopisch und mittels AFM auf mögliche Änderungen der Oberflächenstruktur hin untersucht. Anhand von Kontaktwinkelmessungen eines Wassertropfen auf den Polymerfolien vor und nach der Behandlung konnte zudem noch eine Zunahme der Hydrophilie festgestellt werden (Abb. 8.14). Für die polaren Polymerfolien wurde nach der Behandlung im Wasserbad eine Reduktion des Kontaktwinkels von bis zu 10° festgestellt. Dies ist ein deutlicher Hinweis auf interkaliertes Wasser im Volumen der Folien und ein Hinweis auf eine Quellung der Polymere im Kontakt mit Wasser. Diese Veränderung konnte auch durch Exsikkation nicht rückgängig gemacht werden.

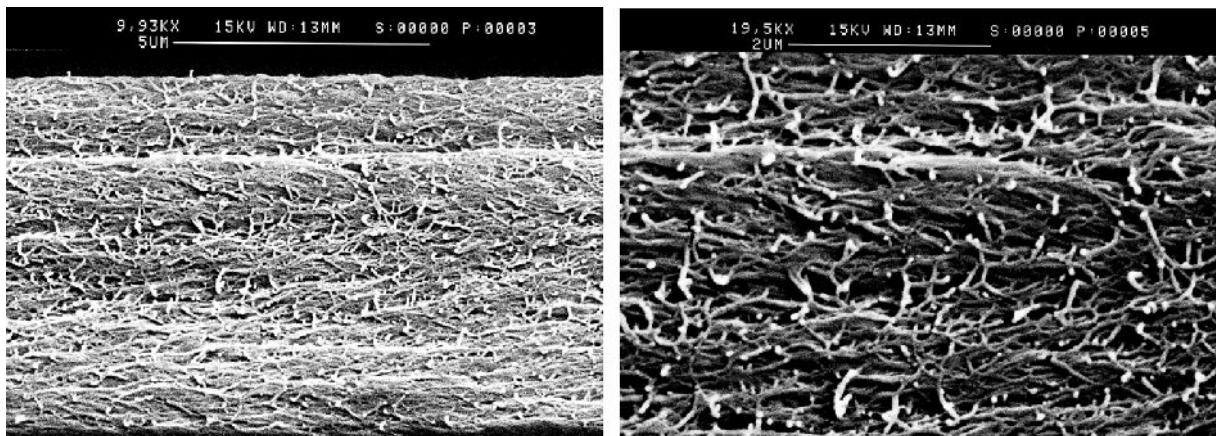


Abb. 8.15: REM-Aufnahmen der Bruchkanten einer 3 µm dicken iPP-Folie unter verschiedenen Vergrößerungen, 9930x und 19500x.

Die Volumenstruktur einer 6 µm dicken, biaxial verstreckten iPP Folie ist in Abb. 8.15 gezeigt. Die Folie wurde an einer Seite eingeschnitten und im Folgenden durchgerissen. Die Abb. 8.15 zeigt einen Ausschnitt dieser Kante. Die Struktur ähnelt einem Blutgefäßsystem mit kleinen und großen Blutgefäßen, aber auch mit Arterien vergleichbaren Fibrillen. Einzelne Fibrillen sind aus dem Volumenverbund mechanisch herausgelöst worden, teils abgerissen und ragen nun in die Fokusebene des REM. Trotzdem erkennt man deutlich eine Vorzugsorientierung innerhalb des Polymerfibrillen entlang der Horizontalen in beiden Abbildungen („maschine draw direction“ MD-Richtung).

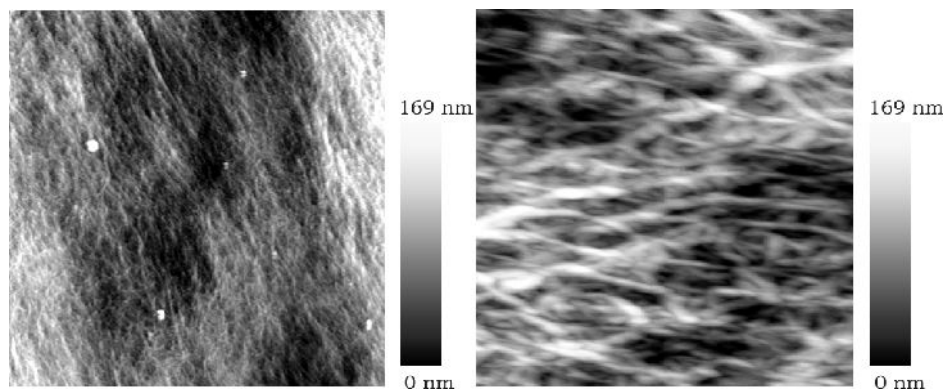


Abb. 8.16: AFM-Topographie: Aufnahmen einer gereinigten iPP-Folien Oberfläche. Die Aufnahme links hat Dimensionen von 10 µm • 10 µm (Tapping-Mode), die rechte Aufnahme von 800 nm • 800 nm. In Wasser/US Bad gereinigt (Contact-Mode).

In Analogie zu den REM-Aufnahmen zeigen die AFM-Bilder der iPP Oberfläche eine vernetzte Polymerlandschaft mit teilweise orientierten Fibrillen in der MD-Richtung. In der Übersichtsaufnahme (Abb. 8.16) sind deutliche Texturen erkennbar, die während der Walz- und Streckvorgänge (uni- oder biaxial verstreckt) durch die Führungsrollen in die warmen Folien eingepreßt sind. Diese Texturen stören nicht die geplanten Versuche. Im Kontakt mit Wasser kommt es zu keiner Veränderung der Probenoberfläche, obwohl selbst Studien zur Diffusion von Wasser in das Volumen von s-Polypropylen drei unterschiedliche Wasserspezies differenzieren: stark gebundenes Wasser aufgrund von Wasserstoffbrückenbindungen (Wassercluster), schwach gebundenes Wasser und freies Wasser. Dementsprechend ist das

Vorkommen von Wasser in Polypropylen Kunststoffen ohne Wechselwirkung zum Polymer und ohne Veränderung der physikalischen Eigenschaften [SHE03] möglich.

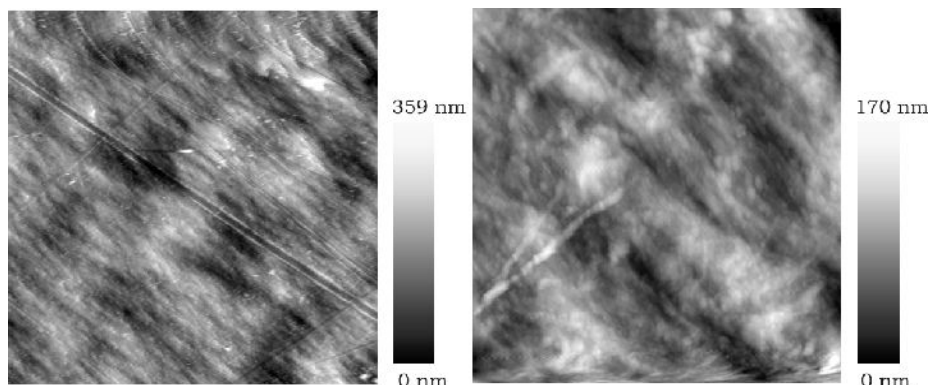


Abb. 8.17: AFM-Topographie im MAC[®] Mode-Aufnahmen einer gereinigten Nylon6-Folien Oberfläche. Die Aufnahme links hat Dimensionen von $32\ \mu\text{m} \cdot 32\ \mu\text{m}$, die rechte Aufnahme von $2000\ \text{nm} \cdot 2000\ \text{nm}$. In Wasser/US Bad gereinigt.

In den AFM-Aufnahmen der Abb. 8.17, einer im Ultraschallbad gereinigten Nylon 6-Oberfläche, sind diese Texturen noch deutlicher erkennbar und anhand der Orientierung der Streifen kann auf die Richtungen des biaxialen Verstreckens geschlossen werden. Auch für Nylon kann man in (Abb. 8.17 rechts) die fibrilläre Oberflächenstruktur mit Knoten sehr gut erkennen, deren Ursprung anhand Abb. 8.12 und 8.13 erklärt wurde. Im Vergleich mit iPP quillt die Nylon-Probe im Kontakt mit Wasser und entsprechend in feuchter Atmosphäre. Wassermoleküle diffundieren in die Polymermatrix und werden dort durch polare Gruppen der Polyamidketten über Wasserstoffbrücken gebunden. Diese Quellung führt zu einer Volumenvergrößerung von bis zu 10% und verändert die physikalischen Eigenschaften des Polymers (Hydrophilie, Grenzflächenenergie). Ähnliches Verhalten kann auch für PC beobachtet werden.

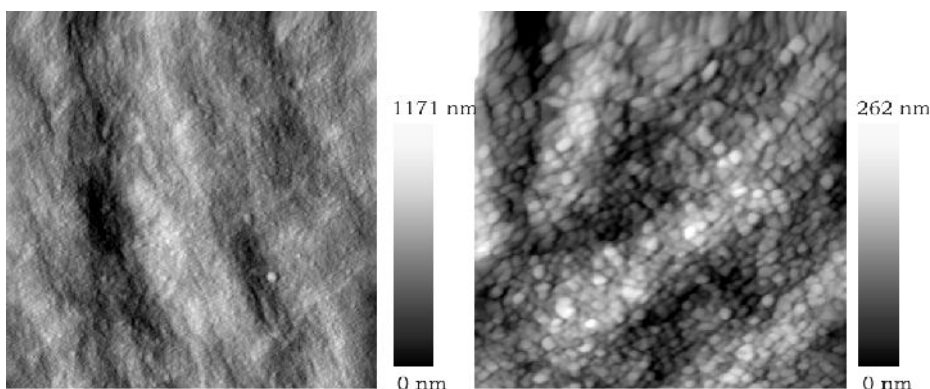


Abb. 8.18: AFM-Topographie: Aufnahmen einer gereinigten PA6-Oberfläche nach 2 Stunden Wasserdampf-Diffusion. Die Aufnahme links hat Dimensionen von $2\ \mu\text{m} \cdot 2\ \mu\text{m}$, die rechte Aufnahme von $500\ \text{nm} \cdot 500\ \text{nm}$.

AFM-Aufnahmen der PA6-Oberfläche (Abb. 8.18 und 8.19) zeigen deutlich erkennbar den Vorgang der Quellung bei Behandlung mit Wasserdampf oder einfache Lagerung in Wasser (ca. 65 Stunden). Die Oberfläche erscheint geglättet, ohne jegliche Orientierung, doch bei weiterer Vergrößerung dieses Probengebiets erkennt man Knotenbildung an der PA6-Oberfläche. Hierbei handelt es sich um partiell kristalline Bereiche der Folienoberfläche, die durch Inkorporation von Wasser in alle drei Raumrichtungen gedehnt wurden. Die Oberflä-

chenstruktur entspricht somit nicht mehr der ursprünglichen Beschaffenheit. Weitere Informationen zum Einfluss kleiner Moleküle in PA6-Polymeren sind in [SFI80] nachzulesen. Für Polycarbonat gilt Analoges. Im Kontakt mit Wasser quillt die Folie auf und ihr Volumen nimmt bis zu 3% zu. Die Polyamid-Oberfläche nach der Quellung ist in Abb. 8.20 dargestellt. Für die gereinigte Folienoberfläche ist eine schuppige Struktur charakteristisch.

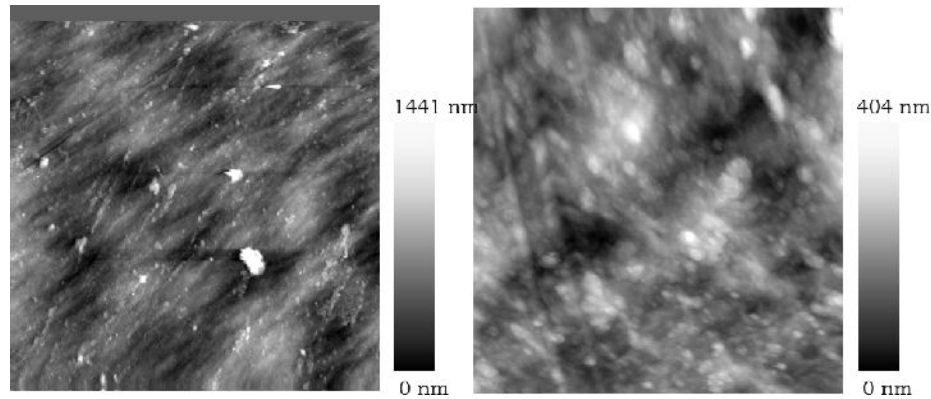


Abb. 8.19: AFM-Topographie: Aufnahmen einer gereinigten PA6-Folien Oberfläche nach 65 Stunden Quellung in Wasser. Die Aufnahme links hat Dimensionen von $32\ \mu\text{m} \cdot 32\ \mu\text{m}$, die rechte Aufnahme von $2000\ \text{nm} \cdot 2000\ \text{nm}$.

Nach einer Wasserdampfbehandlung zeigt sich die Oberflächenstruktur geglättet und die Faltungen sind verschwunden. Dieser Effekt ist durch das Einlagern von Wasser und damit einer Zunahme des Volumens erklärbar. Während der Probenpräparation der Folien werden diese auf ca. 353 K-373 K erhitzt. Die Auswirkungen der Wärmebehandlung auf die Strukturen der Folien werden an dieser Stelle kurz diskutiert.

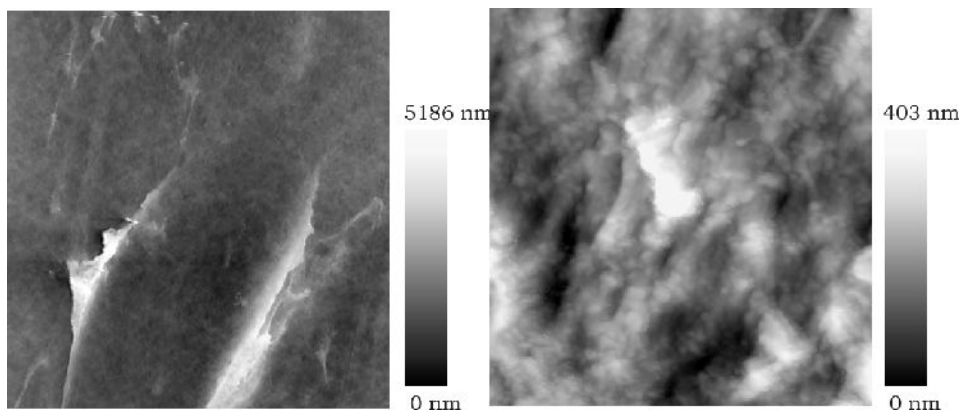


Abb. 8.20: AFM-Topographie: Aufnahmen einer gereinigten PC-Folien-Oberfläche (Wasser/US). Die Aufnahme links hat Dimensionen von $32\ \mu\text{m} \cdot 32\ \mu\text{m}$, die rechte $2000\ \text{nm} \cdot 2000\ \text{nm}$.

Polymere können praktisch keine größeren Kristalle oder gar Einkristalle bilden, weil durch die langen Ketten ein Einschluss von Fehlstellen beim Kristallisieren unvermeidbar ist und außerdem das Material molekular uneinheitlich ist. Praktisch kommen teilkristalline Strukturen vor, bei denen kristallisierte Domänen (Kristallite) in weniger geordnete Bereiche eingebettet sind. Faltet eine Kette zurück und durchläuft ein und denselben kristallinen Bereich mehrfach, spricht man von einem Faltungskristalliten. Das Ausmaß der Kristallinität wird durch den Kristallinitätsgrad beschrieben, der angibt, wieviel Prozent des Materials als kristallin betrachtet werden können. Allerdings ist dieser Index nur ungenau definiert,

weil die Größe davon abhängt, wie die Kristallinität gemessen wird. Jede Methode liefert einen etwas anderen Wert, weil die Grenzen der Kristallite fließend sind. Die wichtigsten Bestimmungsmethoden sind Röntgenbeugung, magnetische Kernresonanz und Dichtemessung. Die Röntgenbeugung als Methode ist am weitesten verbreitet.

Die kristallinen Phasen der Polymere kommen in unterschiedlicher Anordnungen vor. Die Kristallite sind dabei in einer mehr oder weniger ungeordneten, amorphen Matrix eingebettet. Langgestreckte Kristallite bilden im Material meistens eine faserige Textur aus, während Faltungskristallite eher Lamellentextur oder Sphärolithe aufbauen. Beim Erhitzen eines teilkristallinen Polymers kommt es bei einer bestimmten Temperatur zum Aufschmelzen der Kristallite. Wegen der Uneinheitlichkeit der Polymere geschieht dies auch eher in einem Temperaturbereich („Schmelzbereich“) als bei einer exakten Schmelztemperatur. So sinkt z.B. die Dichte im Schmelzbereich mit steigender Temperatur sehr rasch ab. Die kristallinen Bereiche wirken in Polymeren als Verfestiger, daher sind teilkristalline Materialien form- und temperaturstabiler als deren amorphe Verwandte. Die Glasübergangstemperatur T_g ist die Temperatur, bei der ganz oder teilweise amorphe Polymere von dem hochviskosen oder gummielastischen, flexiblen Zustand in den glasartigen oder hartelastischen, spröden Zustand übergehen. Bei der Glasübergangstemperatur T_g handelt es sich jedoch um keine thermodynamisch eindeutig festgelegte Temperatur. Der Glasübergang ist ein Prozess der Veränderung der Beweglichkeit einzelner Bereiche des Kunststoffes. Er kann indirekt über die Änderung der Wärmekapazität oder einer Längenausdehnung bestimmt werden. Der Unterschied beim Erwärmen eines Kristalls und eines amorphen Festkörpers zeigt sich am Temperaturverlauf, denn beginnt ein Kristall zu schmelzen, bleibt seine Temperatur konstant, bis er ganz geschmolzen ist. Die zugeführte Wärme wird nun verwendet, um das Kristallgitter zu zerstören. Innerhalb eines amorphen Festkörpers kann die gesamte Energie dazu verwendet werden, die Temperatur des Stoffes zu erhöhen. Jeder Kunststoff wird durch eine spezifische T_g charakterisiert (aus [BUR06]).

Der Übergang vom Glaszustand in den flüssigen Zustand ist kein Schmelzen. Schmelzen können streng genommen nur Stoffe mit kristalliner Struktur. Hier nehmen durch Wärmezufuhr Translations- und Rotationsbewegungen zu und das geordnete Kristallgitter löst sich auf. Man erhält eine Flüssigkeit. Bei amorphen Stoffen, deren Moleküle im festen Zustand schon ungeordnet vorliegen, bedarf es nicht erst der Energiezufuhr zum Auflösen des Kristallgitters. Zwar nehmen auch hier Translations- und Rotationsbewegungen zu, es sind nur kleine Molekül-Teilbereiche in der Translation frei beweglich (< 100 C-Atome).

Deshalb definiert man auch einen Glasübergangsbereich und nicht eine feste Glastemperatur (siehe auch Abb. 8.21). Viele Kunststoffe finden Verwendung unterhalb ihrer Glasübergangstemperatur, d.h. im harten und spröden Zustand. Ein gutes Beispiel hierfür ist das PC. iPP und PA6. Sie kommen in einem Bereich oberhalb ihrer Glasübergangstemperatur zum Einsatz, wo sie elastisch und flexibel vorliegen. Wie bereits beschrieben, wird der Übergang in den flüssigen Zustand hauptsächlich von der Energie zur Molekularbewegung der Polymere bestimmt. Dabei gibt es einige Faktoren, die eine Bewegung der Polymerketten beeinflussen können, so z.B. die Kettenbeweglichkeit und der molekulare Aufbau, der Verzweigungs- bzw. Vernetzungsgrad und Weichmacher. Am deutlichsten wird die Glastemperatur durch die Kettenbeweglichkeit der Polymere beeinflusst. Sie ist ein Maß für die Fähigkeit einer Molekülkette, um ihre Einfachbindungen zu rotieren. Dadurch besitzen bewegliche Molekülketten eine niedrige und steife Molekülketten eine hohe Glasübergang-

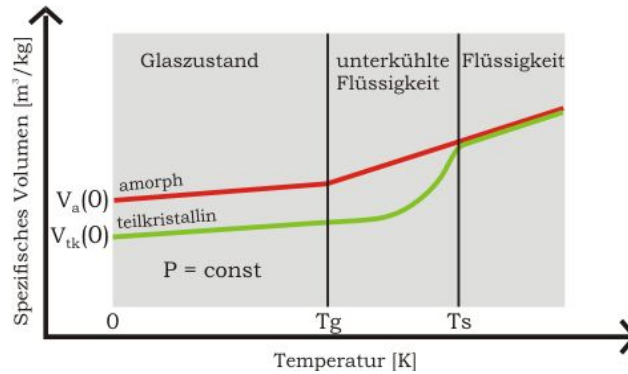


Abb. 8.21: (p-v-Diagramm) für einen amorphen (PC) und einen teilkristallinen (iPP) Thermoplasten. [O. Zöllner, „Bayer MaterialScience“, TPU Tech Center, www.tpe-u.com]

stemperatur. Eine zusätzliche Einschränkung erfährt die Rotation von Einfachbindungen der Polymerketten durch sterische Effekte, wenn z.B. voluminöse Substituenten eine freie Rotation verhindern. Dieser Effekt wird durch große Seitengruppen noch verstärkt. Mit größer werdendem Vernetzungsgrad eines Polymers nimmt dessen Dichte proportional zu. Eine größere Dichte bedeutet gleichzeitig, dass Molekularbewegungen nur eingeschränkt möglich sind und es dadurch zu einer Steigerung der Glasübergangstemperatur kommt.

Für Polymere im amorphen und teilkristallinen Zustand definiert man ein freies Volumen, einen Bereich, der durch die geringe Packungsdichte ungeordneter Ketten in amorphen Bereichen eines Polymers gekennzeichnet ist:

$$V = V_0 + V_f$$

V ist das spezifische Volumen einer Probe, V_0 das durch die Polymermoleküle eingenommene Volumen und V_f das freie Volumen. Das freie Volumen ist ein Maß für den Raum, der den Polymeren für Rotations- und Translationsbewegungen zur Verfügung steht. Im flüssigen oder gummielastischen Zustand nimmt das freie Volumen mit steigender Temperatur zu. Bei Abkühlung reduziert sich das freie Volumen bis zu einem kritischen Wert, bei dem Rotation oder Translation gerade nicht mehr möglich sind. Dieser Wert ist bei T_g erreicht. Unterhalb von T_g bleibt das freie Volumen konstant, die Strukturen sind „eingefroren“. Im Gegensatz dazu variiert das okkupierte Volumen, da sich die Amplitude der thermischen Schwingungen in den Ketten ändert. In erster Näherung verhält sich die Temperaturabhängigkeit im flüssigen oder glasartigen Zustand linear. Bei Erreichen von T_g wird durch die Zunahme von Leerstellen in der Polymermatrix zusätzliche Bewegungsfreiheit geschaffen. Dies wird auch anhand der Zunahme des spezifischen Volumens erkannt und ist wie gesagt auf eine Zunahme des freien Volumens zurückzuführen. T_g und das freie Volumen sind bei Ausschluss von Poren entscheidend für den Versuch und bestimmen das Diffusionsverhalten der Moleküle innerhalb der Polymermatrix.

Um die Polymere einigermaßen vergleichbar betrachten zu können, müssen Daten wie Glas temperatur und Dichte bei Versuchsbedingungen bekannt sein (Tabelle 7).

Rekristallisation von Octacosan-1-ol auf artifiziellen Polymeren

	iPP	PA6	PC
Kristallinität [mass %]	>85	max. 60	>40
Dichte [g/cm ³]	0,9	1,14	1,2
Glasübergangstemperatur [°C]	-10	43	145-148
Schmelzbereich [°C]	160-170	215-225	220-230
Quellung an Luft [Vol %]	< 0,1	3,0	0,15
Quellung in Wasser [Vol %]	< 0,1	9,5	0,35

Tabelle 7: Einige physikalische Eigenschaften der verwendeten Polymere.

Zur Beschreibung des Transports von Flüssigkeiten durch eine Membran lässt sich das Lösungs-Diffusions-Modell anwenden. Der Transport ist ebenfalls, wie bei Gasen, in die drei Schritte Adsorption, Diffusion und Desorption eingeteilt. Diese Vorstellung geht auf eine Arbeit von Binning et al. aus dem Jahr 1961 zurück [BIN61]. Ist die Lösung im Kontakt mit der Membran, so erfolgt im ersten Schritt die Sorption und Quellung des Polymers. Dabei kann das Molekül mit der niedrigsten Lösungsenergie innerhalb der Membranphase bevorzugt aufgenommen werden. Die Diffusion hängt dabei von der Art des Polymers, der Größe, der Art der Komponenten, den Wechselwirkungen der Moleküle der Lösung untereinander und der Wechselwirkung der Moleküle der Lösung mit dem Polymer ab.

Das Lösungs-Diffusions-Modell von Graham ist ursprünglich für den Transport von Gasen durch Membranen entwickelt worden, bietet aber den einfachsten Ansatz zur Beschreibung der Transportvorgänge von Gasen und Lösungen in Membranen [GRA66]. Die Membran wird dabei als dicht angenommen und unter der Voraussetzung, dass zwischen dem Gas und der Grenzfläche der Membran ein thermodynamisches Gleichgewicht herrscht, erfolgt der Transport in drei Schritten. Im ersten Schritt erfolgt die Sorption des Gases im Membranmaterial. Bei geringer Löslichkeit des Gases im Membranmaterial kann das Gleichgewicht zwischen dem Gasdruck in der Gasphase und der Konzentration des Gases in der Membranphase durch das Henry'sche Gesetz beschrieben werden:

$$p_i^F = H_c c_i^F$$

H_c ist der Henry'sche Koeffizient, c_i^F ist die Konzentration des Gases i in der Membrangrenzfläche auf der Kontaktseite und p_i^F ist der Partialdruck des Gases auf der Kontaktseite.

Im zweiten Schritt erfolgt die Diffusion des Gases durch die Membran und kann durch das 1. Fick'sche Gesetz beschrieben werden:

$$J_i = -D_i \frac{dc_i}{dx}$$

J_i entspricht der Diffusionsrate des permeierenden Gases i unter „steady-state“-Bedingungen, D_i ist der Diffusionskoeffizient und dc_i/dx beschreibt den Konzentrationsgradienten des Gases i orthogonal zur Membranfläche.

Der dritte Schritt ist die Desorption des Gases auf der Permeatseite und kann ebenfalls mit dem Henry'schen Gesetz beschrieben werden:

$$c_i^P H_c = p_i^P$$

Dabei ist die Gleichgewichtskonzentration des Gases i eine Funktion der Löslichkeit S_i im

Polymer und des Partialdruckes:

$$c_i = S_i(p, c) p_i$$

der Löslichkeitskoeffizient S_i ist eine Funktion des Druckes (p) oder der Konzentration (c). Für geringe Löslichkeiten des Gases i im Membranmaterial gilt:

$$c_i = S_i p_i$$

und der Löslichkeitskoeffizient S_i lässt sich alleine durch das Henry'sche Gesetz ausdrücken:

$$S_i = H_c^{-1}$$

Unter Verwendung obiger Gleichungen ergibt sich

$$J_i = -D_i S_i \frac{dp_i}{dx}$$

und nach der Integration über die Dicke δ der Membran unter der Annahme, dass die Permeabilität

$$P_i \cong D_i S_i$$

ist, ergibt sich:

$$J_i = P_i (p_i^F - p_i^P)$$

bzw.

$$P_i = \frac{J_i \delta}{(p_i^F - p_i^P)}$$

Das Lösungs-Diffusions-Modell beschreibt den Transportvorgang eines Gases durch eine Membran für ein ideales System. Auf Faktoren wie Temperatur-, Konzentrations- und Druckabhängigkeit geht das Modell nicht weiter ein. Es zeigt es aber durchaus einen Ansatz zur Beschreibung der Diffusionseigenschaften von Molekülen, die in dieser Arbeit auf Polymermembranen adsorbiert wurden.

8.2 *Probenpräparation im Wasserdampf*

Die Probenpräparation wurde, wie im Kapitel zuvor beschrieben, mittels Wasserdampfdestillation durchgeführt. Eine Präparation mittels „*Drop coating*“ aus organischen Lösungsmitteln ist aufgrund der physikalischen Eigenschaften (Zerstörung der Probenoberfläche und Koadsorption des Lösungsmittels) der Folienoberflächen nicht möglich. Entsprechende Versuche zeigten eine massive Veränderung der Probenoberfläche; so wurde das oberflächliche Netzwerk aus Fibrillen für alle besprochenen Folien fast vollständig zerstört und damit ein Vergleich mit dem natürlichen Netzwerk der Kutin-Matrix nicht mehr möglich. Die drei unterschiedlichen Folientypen wurden entsprechend der Beschreibung in Abschnitt 8.1 gereinigt und anschließend im Exsikkator getrocknet. Für die Präparation wurden die Folien über ein mit Wasser und OC befülltes Siedegeß gefüllt. Der Reaktionsraum war als offenes System konstruiert, so dass sich auch bei einer Erwärmung auf ca. 373 K kein Überdruck im Probengefäß aufbauen konnte. Diese Maßnahme verhinderte einen aktiven Materialtransport aufgrund eines Druckgradienten durch vorhandene Poren der Folien. Die Versuchsdauer wurde entsprechend der Dicke der Folie gewählt, da zusätzlich zur Beschichtung auch Diffusion der Moleküle *durch* die Folien erwartet werden kann. Die PC-Folie wurde 2 Std. der Dampfathmosphäre ausgesetzt, die doppelt so starke iPP-Folie etwa 4 Std. und die PA6 ca. 8 h (bei erwartetem annähernd linearen Verlauf der Permeation).

Durch die veränderten Präparationsdauern ist natürlich auch unterschiedlich viel Material auf den dem Probenraum zugewandten Seiten der Folien abgeschieden worden. Für die PC-Folie ist eine Massenzunahme von 12 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, für die iPP-Folie 20 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ und für PA6 - 32 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ Masse bestimmt worden.

Der Einfluss der thermischen Belastung durch die Wasserdampfdestillation wurde bereits während der Reinigung in Kapitel 8.1 beschrieben. Durch eine einfache Behandlung im Wasserdampf kann vorhandener Weichmacher unbekannter Zusammensetzung aus der Folie entfernt werden. Vermutlich wird durch diese Methode der Weichmacher nicht quantitativ aus der Folie entfernt werden können, daher muss ein minimaler Einfluss dieser Chemikalie auf die Beschichtung der Folienoberflächen beachtet werden.

8.2.1 *Octacosan-1-ol auf der Polycarbonatfolie*

Nach der Wasserdampfdestillation von OC zeigt sich die dem Probenraum zugewandte Seite der PC-Folie schon mit bloßem Auge erkennbar, mit einem weißen Film überzogen. Die Rauigkeit der Oberfläche dieses Films liegt über der max. Auslenkung des z-Piezos und machte die Untersuchungen mit AFM unmöglich.

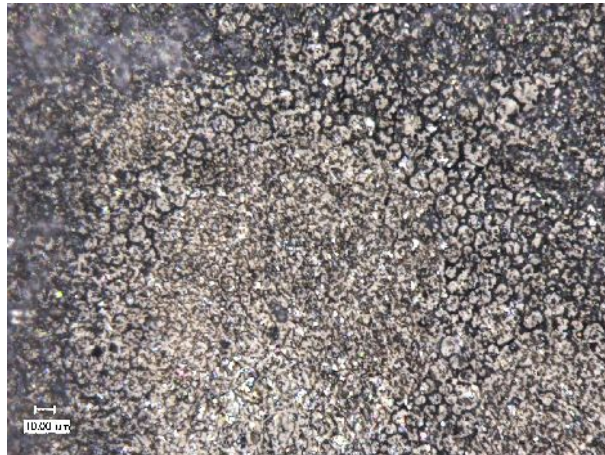


Abb. 8.22: Lichtmikroskopische Aufnahme der beschichteten PC-Folienunterseite.

Die Aufnahme in Abb. 8.22 ist, wie alle weiteren lichtmikroskopischen Aufnahmen in diesem Abschnitt, mit einem Keyence® VHX-500/VH-Z100 entstanden. Mit diesem System ist es möglich, mehrere Teilbilder in 0,5 µm-Schritten durch Verfahren des optischen Systems (und damit der Fokusebene) aufzunehmen, die dann mit einer Bildbearbeitungssoftware zu einem einzigen Bild zusammengesetzt werden. Dadurch errechnet sich die mittlere Korrugation für dieses Bild zu $9 \mu\text{m} \pm 0,5 \mu\text{m}$. Als Folge dessen musste ein gering korruierter Bereich auf der Folienoberfläche ausgewählt werden.

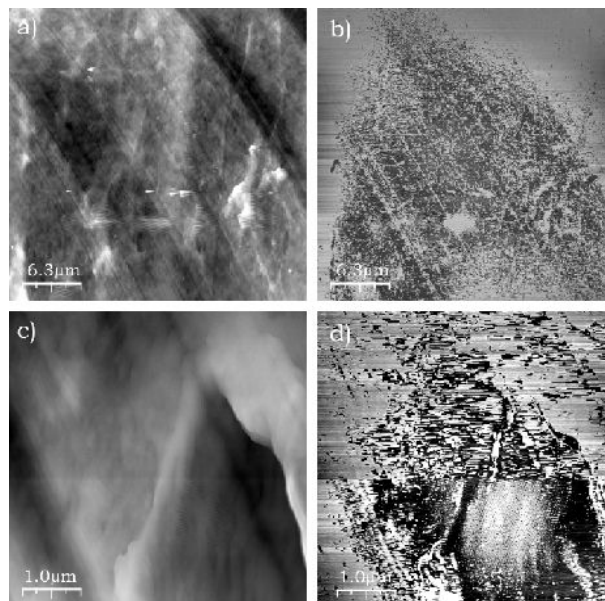


Abb. 8.23: AFM-Aufnahmen der mit OC beschichteten, dem Probenraum zugewandten Seite der PC-Folie.

Dieser Bereich zeigt sich im AFM-Bild im Vergleich zur unbeschichteten Folienoberfläche in

Abb. 8.20 kaum verändert. Sichtbar sind die Texturen in „*mashine draw*“ (MD)-Richtung in Teilbild a) der Abb. 8.23 von links oben nach rechts unten und weniger deutlich ausgeprägt von oben nach unten verlaufend. Auffällig sind die vereinzelten Anhaftungen auf der Polymeroberfläche die in Anbetracht der Form durchaus als amorph beschrieben werden können.

Trotz Scan-Artefakten können Strukturelemente entlang der MD-Richtung erkannt werden. Gräben und vereinzelte Bereiche der Oberfläche zeigen eine hellgraue Färbung, die angrenzenden Flächen werden dunkler abgebildet. Ein vergrößerter Ausschnitt der Probenoberfläche ist im Topographiebild c) mit Phaseninformation d) gezeigt. Adsorbierte OC-Cluster können nicht differenziert werden. Die Information im Phasenbild ist sehr oberflächensensitiv und zeigt auch chemische Informationen, daher deutet der starke Kontrast auf zwei unterschiedliche chemische Spezies hin. Die OC-bedeckten Flächen unterscheiden sich deutlich vom teilkristallinen Verbund der PC-Oberfläche.

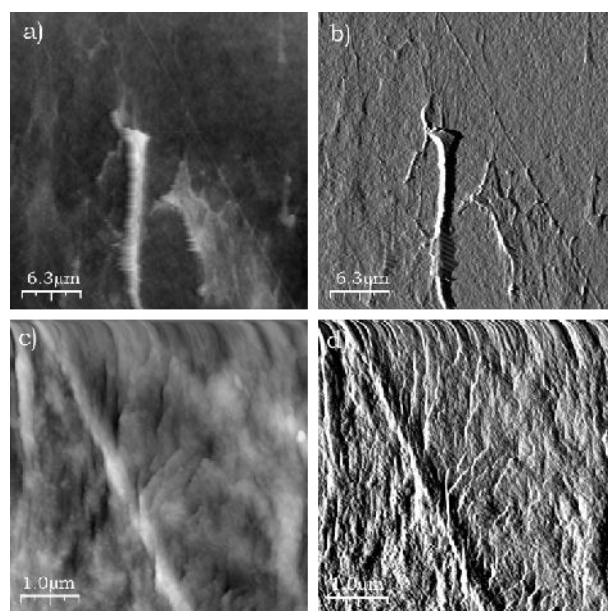


Abb. 8.24: AFM-Aufnahmen der Permeatseite der PC-Folie.

Ein Blick auf die Permeatseite der Folie zeigt keine nennenswerten Unterschiede im Vergleich zur unbeschichteten PC-Oberfläche (vergl. Abb. 8.20). Die Topographiedaten a) und c) aus Abb. 8.24 zeigen eine durchschnittlich korrugierte Oberfläche und auch anhand der Phaseninformationen (Teilbildern b) und d)) kann keine zweite chemische Komponente neben den Polycarbonat-Polymeren identifiziert werden.

8.2.2 Octacosan-1-ol auf der Polyamid 6-Folie

Für die Polyamid 6-Folie gelten die gleichen experimentellen Einschränkungen wie im Fall der Polycarbonatfolie, dass die Höhen der OC-Strukturen auf den Proben die maximale Scannerauslenkung des AFM's überschreiten.

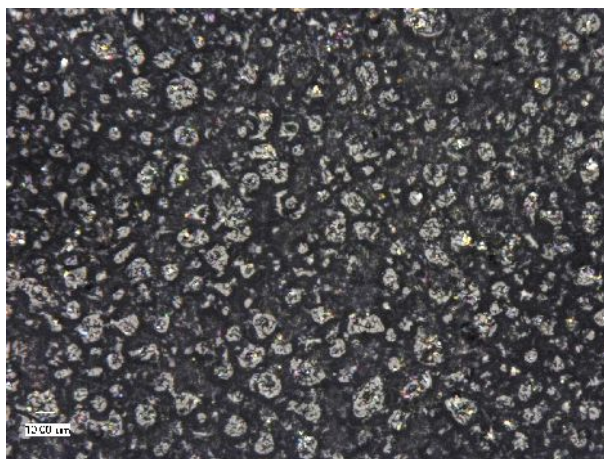


Abb. 8.25: Lichtmikroskopische Aufnahme der Unterseite einer Polyamid 6-Folie mit, aus Wasserdampf präparierten, OC Kristallen.

Durch die lichtmikroskopische Aufnahme in Abb. 8.25 wird die mittlere Korrugation der Oberfläche zu $10 \mu\text{m} \pm 0,5 \mu\text{m}$ bestimmt. AFM-Aufnahmen dieser Probe sind in Abb. 8.26 gezeigt.

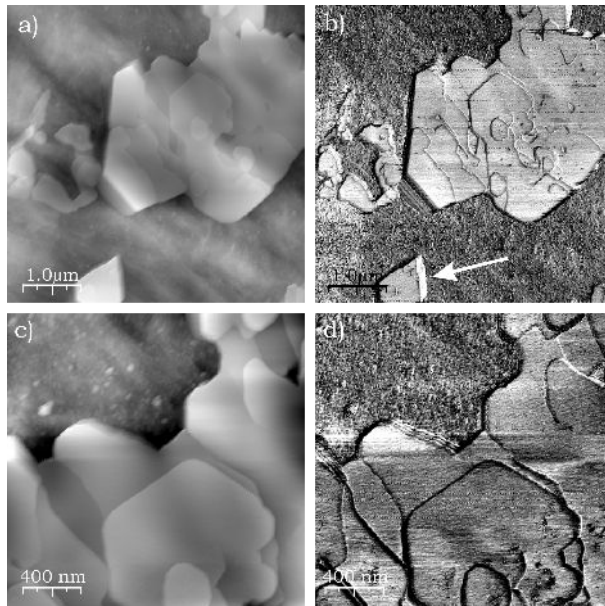


Abb. 8.26: AFM-Aufnahme der OC-beschichteten, dem Probenraum zugewandten PA6-Oberfläche.

Die Folienoberfläche ist mit OC-Kristallen bedeckt, dabei ist eine hexagonale Form der Kristalle auffällig. Diesem Kristallhabitus sind wir in Kapitel 5) bereits begegnet. Hier wurden die Hexagone als metastabile OC-Phase beobachtet, die entsprechend der Ostwald'schen Stufenregel in einen energetisch stabileren Zustand, den Rhombus, umgewandelt werden. Dabei konnten die Auswirkungen des Lösungsmittels auf die Kristallisation der OC-Molekü-

le beschrieben werden, wodurch eine Gleichwertigkeit der $\{110\}$ und $\{100\}$ Facetten für eine in-situ OC-Adsorption erkannt wird.

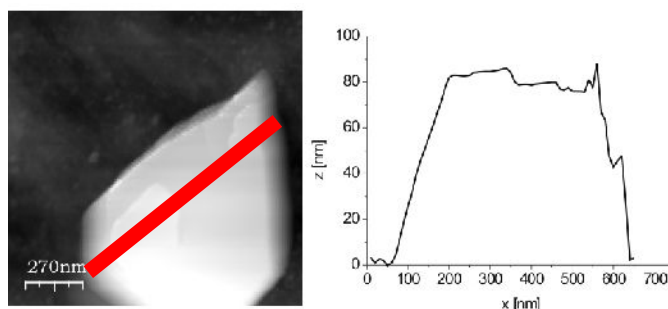


Abb. 8.27: AFM-Aufnahme eines OC-Rhombus auf PA6. Vergrößerung aus Abb. 8.26 mit Höhenprofil.

Für die Probenpräparation aus H_2O -Dampf ist nun die Adsorptionswahrscheinlichkeit für alle Facetten gleich. Direkt an der Grenzfläche Polymer/Adsorbat werden aber auch vereinzelte rhombische Strukturen erkannt. Diese Rhomben fallen besonders in den Teilbildern a) und b) auf, da aufgrund der Kontrastgebung und der Breite der Stufenkanten eine monokline Anordnung der Moleküle vorhanden ist. Im Phasenbild b) ist eine Abschrägung einer der $\{110\}$ -Facetten mit einem weißen Pfeil markiert. Dies deutet eine verkippte Anordnung der OC-Moleküle an und somit ist der Kristall als monokline Modifikation der Paraffinstruktur zu deuten (ab einer CH_2 -Gliederzahl $n > 24$ sollte eigentlich keine monokline Phase beobachtet werden, da sie nicht mehr die thermodynamisch stabilste Anordnung darstellt). In Abb. 8.27 ist der Rhombus vergrößert dargestellt.

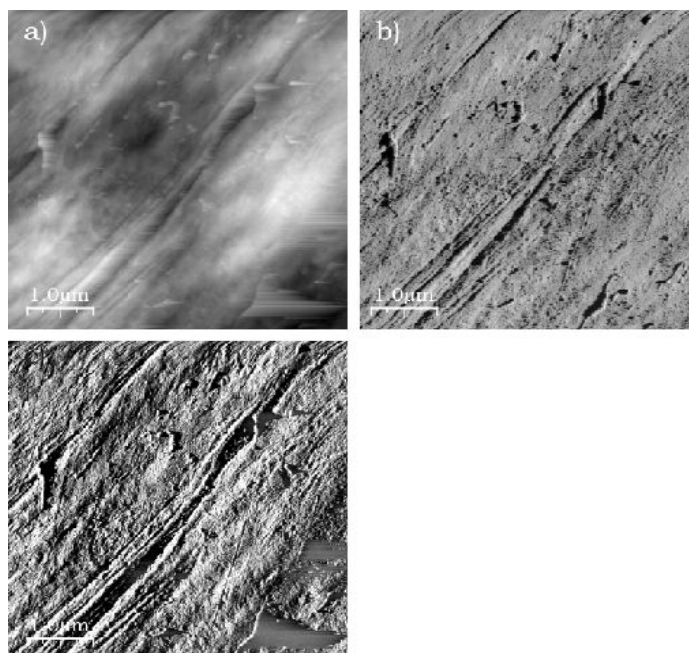


Abb. 8.28: AFM-Aufnahmen der Permeatseite der PA6-Folie.

Anhand des Höhenprofils erkennt man eine Stapelung von 10 Doppellagen OC, etwa 80 nm. Auf der obersten Lage ist eine nicht komplett geschlossene Schicht zu erkennen.

Das Vorkommen von Hexagonen orthorhombisch angeordneter OC-Moleküle und monokliner Einheiten ist ein klares Indiz für das Kristallwachstum bei höheren Temperaturen. Die

eigentlich metastabilen Strukturvarianten sind in der warmen Dampfatosphäre entstanden, wurden dann schnell abgekühlt und unterliegen kinetischer Stabilisierung. Die Wachstumsgeschwindigkeiten der Flächen sind für alle lateralen Richtungen in warmer Wasserdampfatosphäre gleich schnell, das retardierte Wachstum der {100} Facetten und das Entstehen von Rhomben wird gleichermaßen beobachtet.

Anders zeigt sich die dem Probenraum abgewandte Seite der PA 6-Folie, die Permeatseite (Abb. 8.28). Aus den Topographiedaten a) erkennt man die freie PA6-Folienoberfläche mit ausgeprägten Texturen entlang der „*mashine Draw* (MD)“-Richtungen, die im Amplituden-Bild noch detaillierter dargestellt sind. Die eigentlich interessante Information findet sich erneut in den Phasen-Daten b). Hier fallen statistisch verteilte dunkle Bereiche auf der Foli-
enoberfläche auf, die das Vorhandensein von OC andeuten. Diese Bereiche sind sehr klein dimensioniert und können nicht deutlicher aufgelöst werden.

8.2.3 Octacosan-1-ol auf der iPP-Folie

Abb. 8.29 zeigt eine lichtmikroskopische Übersichtsaufnahme der OC beschichteten iPP-Oberfläche. Die mittlere Korrugation ergibt sich zu $10,5 \mu\text{m} \pm 0,5 \mu\text{m}$.



Abb. 8.29: Lichtmikroskopische Aufnahme der dem Probenraum zugewandten Seite der iPP-Folie. Beschichtung mit OC aus der Wasserdampfphase.

Eine vergrößerte Darstellung dieser Bereiche auf der Polymeroberfläche ist in Abb. 8.30 gezeigt. Man erkennt verschiedene Schichten, die sich vom Untergrund abheben und Platelets ausbilden.

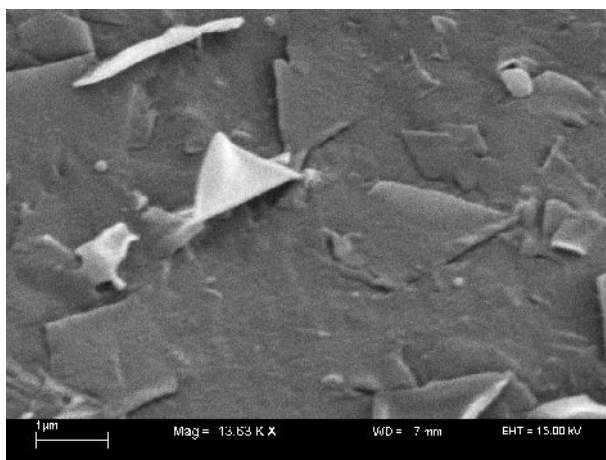


Abb. 8.30: REM-Aufnahme der dem Probenraum zugewandten Seite der iPP-Folie, beschichtet mit OC aus Wasserdampf.

In Ansätzen kann die Ausrichtung der Polymerfibrillen erahnt werden.

Eine außergewöhnliche Struktur konnte auf der iPP-Folienrückseite beobachtet werden, wie in Abb. 8.31 gezeigt. Hier werden ähnliche Strukturen erkannt, wie sie anhand von REM-Bildern der aus Ethanol mit OC beschichteten HOPG-Oberfläche vorkommen (siehe Kapitel 5) Abb. 5.42)), nämlich vertikal zur Oberfläche orientierte Rhomben, die mit einer der {010}-Kristallfacetten auf dem Substrat aufliegen. Es scheint fast so, als ob sie mit einer Spitze der Raute in die Substratoberfläche eintauchen. Einige dieser Platelets sind parallel zueinander ausgerichtet, die Mehrheit erscheint statistisch verteilt. Um die Platelets herum ist die wellige Struktur der iPP-Folie mit einigen Faltungen erkennbar.

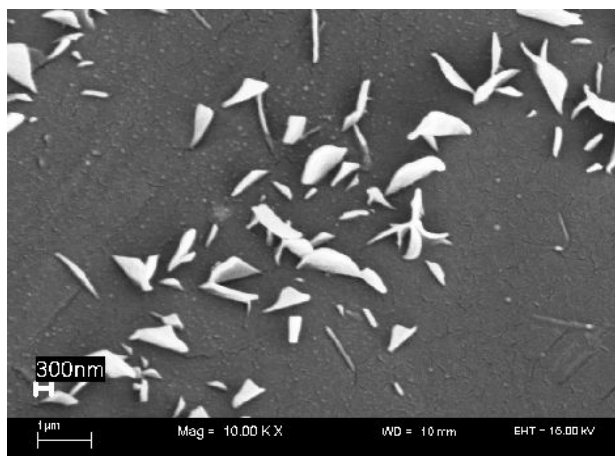


Abb. 8.31: REM-Aufnahme von OC-Platelets auf einer iPP-Oberfläche. 10.000-fach vergrößert.

Bei hohen Vergrößerungen der Probenbereiche fällt erneut die Parallelität mancher Strukturen auf. Auch über Distanzen von mehreren μm^2 können zueinander parallel orientierte Kristalle entdeckt werden. Die Verteilung und Ausrichtung der Platelets folgt strukturellen Merkmalen der iPP-Folie, wobei hier in erster Linie die „*machine draw* (MD)“-Richtung zu nennen ist. An diesen Oberflächendefekten können sich Moleküle während der Keimbildungsphase orientieren und als Konsequenz daraus kann das Wachstum in Vorzugsorientierung entlang dieser Texturen erfolgen. Diese Annahme kann alleine anhand der REM-Daten nicht vollständig geklärt werden, da durch die goldbedampfte Folienoberfläche die Auflösung der fibrillären Strukturen der Polymermatrix verhindert wird. Die Mehrzahl der Platelets wird an der Basis, d.h. der Kontaktfläche zur Folie, nicht breiter als $1\ \mu\text{m}$. Beobachtete Stäbchen können als Basis eines OC-Kristalls angesehen werden, wie schon für das Plateletwachstum aus Chloroform auf HOPG als Wachstumsfront beschrieben wurde. In erster Annahme kann das Wachstum der Platelets an der Grenzfläche einer iPP-Folie in Analogie zu den bereits besprochenen Wachstumsmechanismen verstanden werden.

Die eigentliche Besonderheit dieser Experimente ist nicht die Entstehung plateletartiger Strukturen, vielmehr ist es die Tatsache, dass nicht nur ein Kotransport von OC mit Wasserdampf stattgefunden hat, sondern dass dieses Gemisch auch durch die Folie hindurch diffundiert ist. Um einen Dampfdurchtritt durch eventuell vorhandene Poren ausschließen zu können, wurde die Probenoberfläche nach potentiellen Defekten in der Folie abgesucht. Eine Makropore konnte identifiziert werden und ist in Abb. 8.32 gezeigt. Meso-, Mikro- und Submikroporen konnten nicht erkannt werden. An dieser Makropore hat sich Material in einer Auswurfzone angesammelt. Mit Hilfe dieser Aufnahme können weitere Ergebnisse formuliert werden. Der amorphe Charakter der Materialansammlung um die Pore gleicht dem einer erstarrten Schmelze.

Gleichzeitig können einige flach-liegende Paraffin-Rauten in einem Radius von ca. $10\ \mu\text{m}$ um die Pore herum ausgemacht werden. Durch diese Pore konnte der ca. $363\ \text{K}$ heiße Dampf ungehindert die Folie passieren und kondensierte in der Nähe zur Pore. Die Temperaturdifferenz zwischen Dampfphase und Folienoberfläche konnte zu $25\ \text{K}$ vermessen werden. Im Siederaum unterhalb der Folie betrug die Temperatur ca. $363\ \text{K}$, die Permeatseite war etwa $338\ \text{K}$ warm. Diese Differenz kann zum einen mit der Verdampfungswärme des Wassers auf der Permeatseite begründet werden, zum anderen stand dieser Teil der Oberflä-

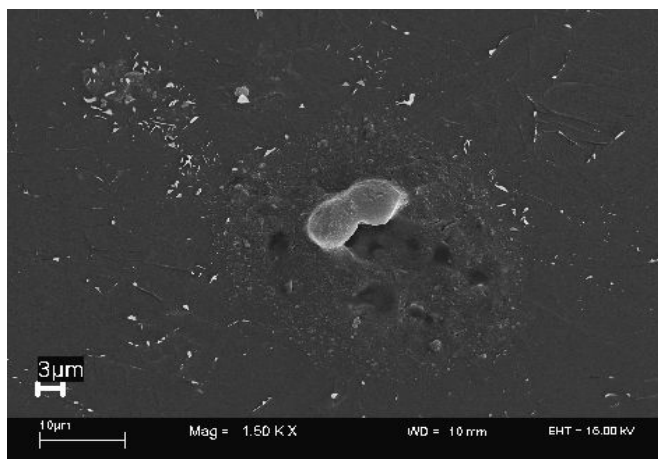


Abb. 8.32: REM-Aufnahme einer Pore auf iPP nach Dampfdurchtritt mit OC-Anhaftungen.

che in thermischem Kontakt zu der ihn umgebenden Atmosphäre. Dies bedeutet für die Umgebung der wachsenden Platelets, dass sich die Umgebungstemperaturen unterhalb des Schmelzpunktes des OC befinden, also keine thermisch aktivierte Diffusion der reinen OC-Moleküle über die Oberfläche stattgefunden haben kann, sondern nur die solvatisierten Moleküle dazu in der Lage sind. Betrachtet man die Bilanz der chemischen Potenziale auf beiden Seiten der Folie, so führt die Kristallisation des OC auf der Permeatseite zu einer Reduktion der Entropie. Gleichzeitig kann aber für das Wasser eine Entropiezunahme festgestellt werden, wenn sich die um die Alkoholfunktion und das Molekül gebildete Hydrathülle, die als ein Teilchen angesehen werden kann, zerfällt und die Wassermoleküle in die Atmosphäre entweichen. Zusätzlich sind die chemischen Potenziale temperaturabhängig, und wie schon formuliert, kann ein Temperaturgradient innerhalb der Folie festgestellt werden. Als Resultat der Addition aller Beiträge zeigt das Experiment eine Diffusion durch die Membran; für die gewählten Umgebungsbedingungen ein spontan ablaufender und irreversibler Prozess.

Erste AFM MAC[®]-MODE-Untersuchungen der Probenoberfläche (Abb. 8.33 a) zeigen Strukturen mit ausgeprägtem Inselwachstum. Dabei können Stufenkanten ausgemacht werden, die parallel zueinander angeordnet sind. Die Vergrößerung eines Grenzbereiches zwischen Insel und iPP-Oberfläche ist in Teilbild b) gezeigt und man erkennt eindeutig Terrassen und Inseln von rautenförmiger Form.

Das Wachstum dieser Inseln scheint eingefroren, bevor es zur Ausbildung der typischen Paraffin-Kristallstruktur kommen konnte. Einzelne Schichten liegen verkippt an den Inseln oder wachsen in sie hinein. Dieses Verhalten ist deutlich in Teilbild b) zu erkennen. Zwischen den Inseln befindet sich die teilweise freie iPP-Oberfläche. In manchen Arealen (Teilbild a) kann die fibrilläre Struktur nicht genau aufgelöst werden, hier liegen offensichtlich sehr dünne Filme von Octacosan-1-ol auf dem Polymer auf. Der Grenzbereich zur iPP-Folie ist durch gerade Stufenkanten gekennzeichnet. Die scheinbar kristallinen Schichten sind an dieser Stelle zufällig angeordnet bzw. sie stehen in einem beliebigen Winkel zu Oberfläche. Die Werte für die Rauigkeit der beschichteten Oberfläche können mit Hilfe der Höhenprofile aus Abb. 8.34 bestimmt werden. Die durchschnittliche Korrugation der Oberfläche beträgt etwa $300 \text{ nm} \pm 150 \text{ nm}$. Dabei können einige Strukturen über die 1 µm -Grenze hinaus wachsen, so wie in Teilbild f) gezeigt. Eine Detailaufnahme der Terrassen zeigt

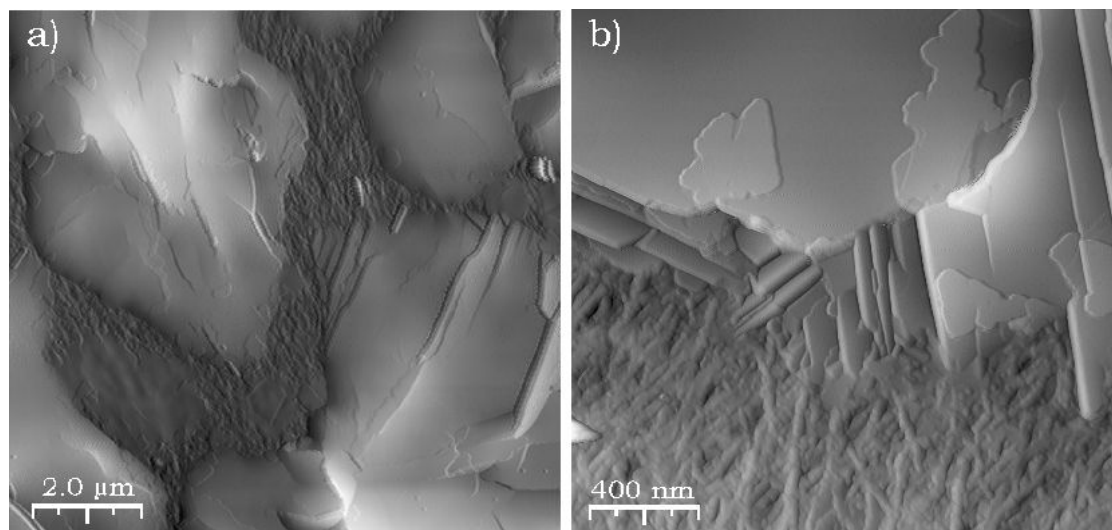


Abb. 8.33: AFM-Phasenbilder der durch Wasserdampfdestillation von OC und anschließender Diffusion durch die iPP-Membrane entstandenen OC-Strukturen.

Stufenhöhen von $8 \text{ nm} \pm 0,2 \text{ nm}$. Somit können die Schichten als OC-Bilagen beschrieben werden. Die Höhe von fast genau 8 nm impliziert zudem eine kondensierte Lage Wasser innerhalb der Ebene der Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den als kristallin zu beschreibenden bimolekularen Schichten. Das Wachstum der Kristalle vollzieht sich während der Präparation, dennoch kann an manchen Stellen eine Reifung von Strukturen nach Präparationsende beobachtet werden. Dies geschieht vornehmlich an jenen Inseln, die noch keine definierte Ausrichtung der Stufenkanten zeigen, Defekte heilen aus. Eine Bildsequenz der Reifung ist in Abb. 8.35 gezeigt und stellt einen Zeitraum von 210 Minuten nach der Probenpräparation dar. Man kann das Wachstum zweier Lagen auf den oberen Terrassen verfolgen, markiert durch weiße Pfeile in a). Eine zweite Moleküllage breitet sich über eine der unteren Terrassen aus. Beide Lagen sind in Teilbild i) mit einem weißen Balken gekennzeichnet. Zudem markieren sie die Positionen der Linescans j) und k). Anhand der Höhenprofile kann man die Schichten als Bilagen mit einer Stufenhöhe von 8 nm identifizieren. Der Reifungsprozess konnte über mehrere Tage beobachtet werden.

In Abb. 8.36 sind zwei Aufnahmen ein und derselben Probenoberfläche gezeigt. Der laterale Versatz der beiden Teilbilder ist auf Drifterscheinungen während der Messungen über einen Zeitraum von 14 Std. zurückzuführen. Die mit einem weißen Pfeil gekennzeichnete Position ist in beiden Bildern identisch. In eindrucksvoller Weise erkennt man die Ausbildung einer Insel mit orientierten Stufenkanten. Dabei entspricht der Winkel zwischen zwei aneinander grenzender Stufenkanten mit 68° erneut dem der Rhomben der Paraffinstruktur für OC.

Als Ergebnis dieser Messungen kann festgehalten werden, dass strukturelle Veränderungen der Oberfläche auch noch 2 Tage nach der Präparation zu beobachten sind. In Analogie zu den AFM-Experimenten aus Chloroform-Lösung kann Oberflächendiffusion über einen längeren Zeitraum beobachtet werden. Dies hat zur Konsequenz, dass die Alkoholfunktion der Moleküle hydratisiert ist, wobei Wechselwirkungen mit dem aliphatischen Rest nicht vernachlässigt werden können. Diese Hydrathülle bedingt eine Erniedrigung der Aktivierungsbarriere für die Oberflächendiffusion. Ist das Lösungsmittel nach Tagen vollständig verdampft, kommt auch der Prozess der Diffusion zum Erliegen. Interessanterweise verhält sich aber das System OC/Wasser derart, dass im Unterschied zu den „Drop Coating“-Experi-

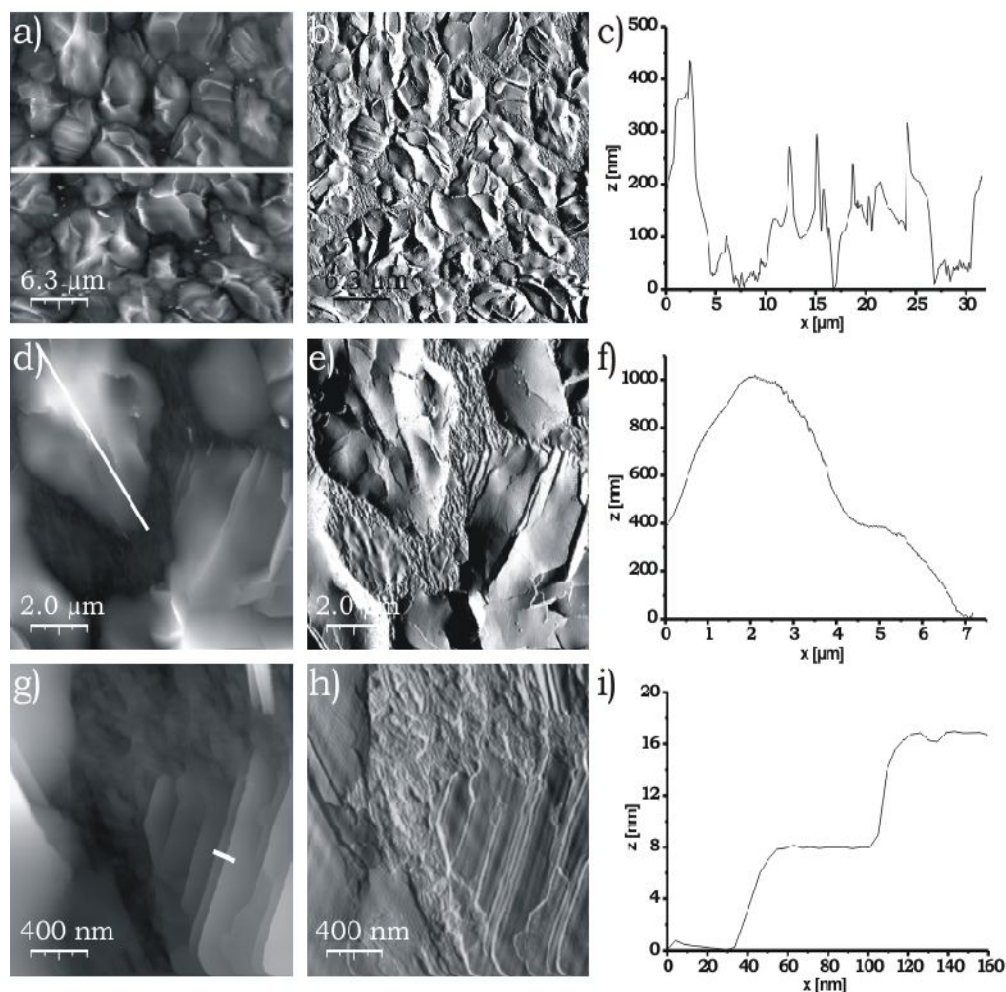


Abb. 8.34: AFM-Topographie- und Phasendaten der Oberfläche einer OC-beschichteten iPP-Folie.

menten aus Chloroform auch im Reifungsprozess kristalline Strukturen mit gerichteten Stufenkanten entstehen. Bei der Präparation aus Chloroform zeigten sich Schichten mit irregulär orientierten und defektbehafteten Stufenkanten.

Die in zufälligen Winkeln zur Oberfläche angeordneten Schichten wurden im Text bereits erwähnt. In Abb. 8.37 ist exemplarisch die Bestimmung zweier dieser Tiltwinkel mit 28° bzw. 38° gezeigt. Offensichtlich hat diese verkippte Orientierung des Moleküllrückgrades zur iPP-Oberfläche einen physikalischen Hintergrund.

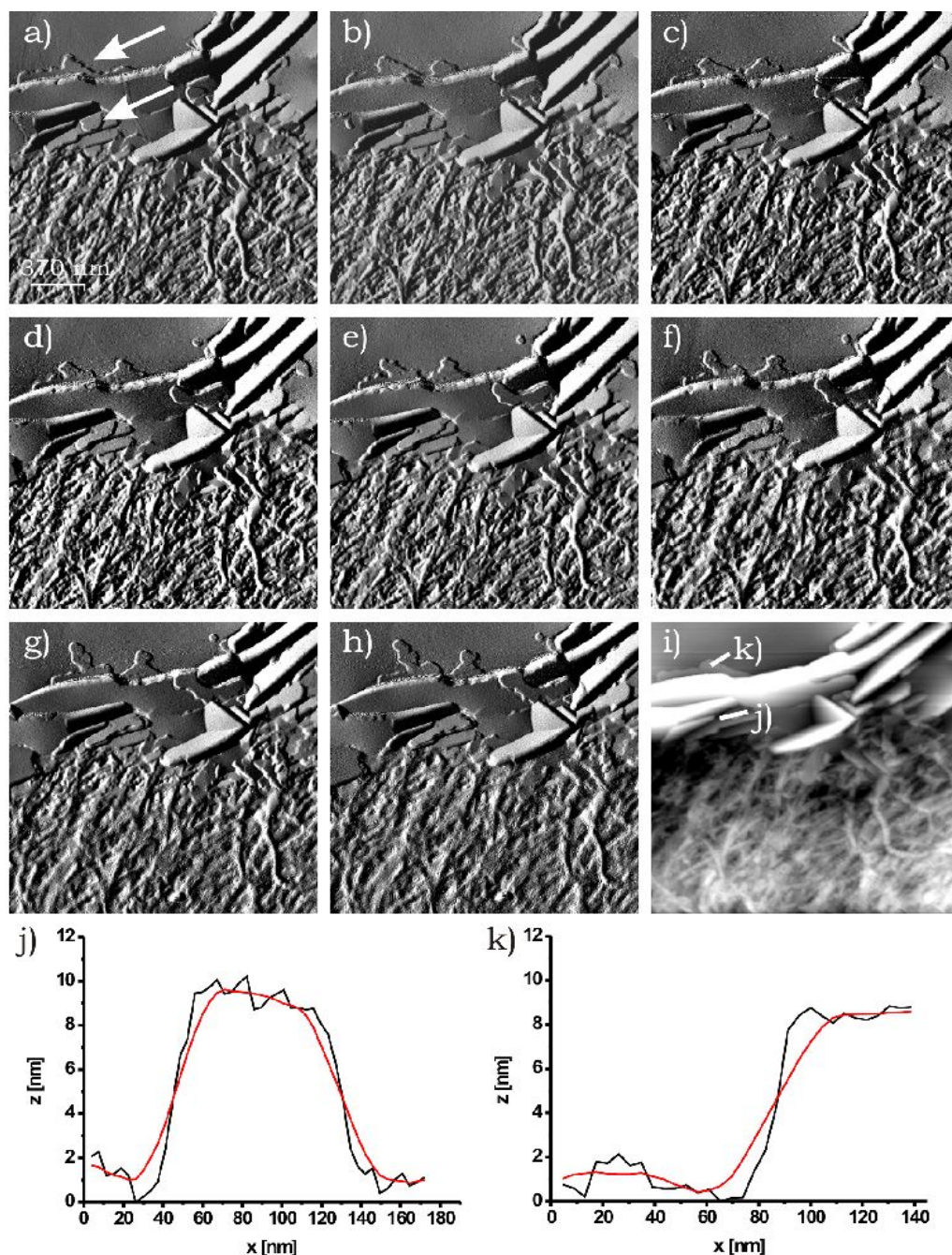


Abb. 8.35: AFM-Aufnahmen der Reifung von Octacosan-1-ol-Strukturen auf iPP

Die Ergebnisse der REM- und AFM-Messungen lassen keinen Zweifel an der Kristallisation von OC in Gegenwart von Wasser nach Diffusion durch eine iPP-Membran. Um den Wachstumsmechanismus auf molekularer Basis verstehen zu können, muss man die physikalischen Eigenschaften der Substratoberfläche genauer bzw. atomar aufgelöst betrachten. Versuche, mittels AFM-Messungen die iPP-Oberfläche unter Atmosphärenbedingungen atomar abzubilden, hatten zunächst keinen Erfolg. Durch einen Artikel einer Fachzeitschrift [KIT99] konnte Kontakt mit Shin-Ichi Kitamura⁴⁴ aufgenommen werden, dessen wissenschaftliche Arbeiten auf der Entwicklung und Fertigstellung von UHV NC-AFM Geräten für

⁴⁴ An dieser Stelle sei noch einmal der Dank an Mr. Kitamura ausgesprochen, der mir wichtige, unveröffentlichte Ergebnisse seiner Arbeit ohne Gegenleistung überlassen hat.

die Firma JEOL, Japan basieren⁴⁵. Mit Hilfe seiner atomar aufgelösten UHV NC-AFM Messungen einer technischen iPP Folien Oberfläche konnte ein Modell für die Adsorption von OC auf iPP-Oberflächen entwickelt werden. Die Ergebnisse der Arbeiten von Kitamura konnten zu einem späteren Zeitpunkt durch eigene AFM-Messungen unter Atmosphären-Bedingungen reproduziert und dadurch validiert werden.

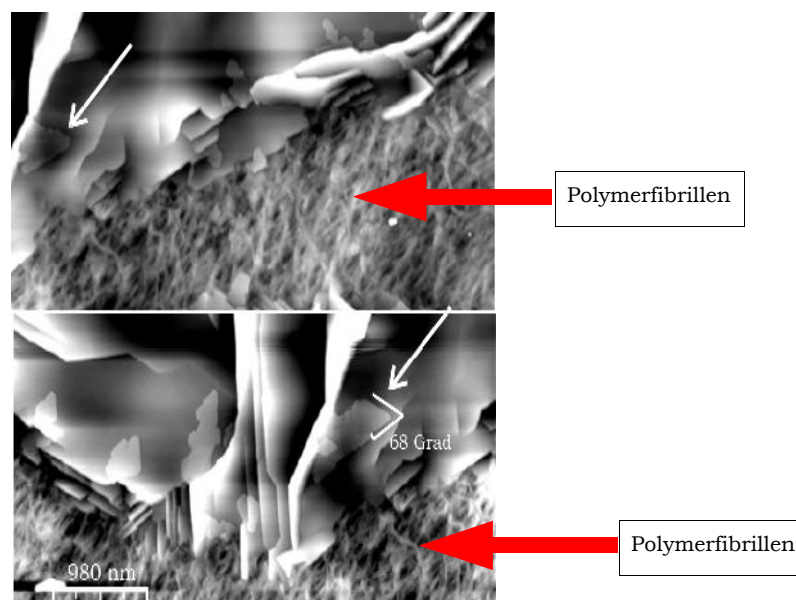


Abb. 8.36: AFM-Detailaufnahmen der Wachstumsphase von OC auf iPP nach Wasserdampfbeschichtung.

Abb. 8.38 zeigt die Ergebnisse der UHV NC-AFM-Messungen einer biaxial verstreckten und auskristallisierten iPP-Oberfläche neben der Amplitundendarstellung der AFM-Daten an Luft. Hier ist die Ausrichtung der c-Achsen der Polymerstränge mit weißen Linien gekennzeichnet. Die nicht homogene Grenzfläche des iPP zeigt eine dichte, äquidistante und parallele Anordnung der Moleküle, wobei aber durchaus Defekte zu beobachten sind. Diese Defekte äußern sich in Abb. 8.38 a) als irreguläre Stapelfolge der 3_1 Helices, die durch Einlagerung eines Molekülstrangs mit entgegengesetztem Drehsinn ausgelöst wird.

Im Gegensatz zum Volumenkristall von iPP zeigt sich an der Grenzfläche eine Relaxation der Polymerketten. Der intermolekulare Abstand der Ketten variiert zwischen $0,69 \text{ nm} \pm 0,02 \text{ nm}$ und $0,97 \text{ nm} \pm 0,02 \text{ nm}$. Der intramolekulare Abstand zweier ekliptischer Methylengruppen kann mit $0,65 \text{ nm} \pm 0,02 \text{ nm}$ angegeben werden. Dieser Wert ist vergleichbar mit dem Abstand zweier ekliptischer Methylengruppen im helikalen Arrangement einer iPP-Polymerkette im Volumen der α -Phase (siehe dazu Kapitel 8.1.1.1).

45 Shin-Ichi Kitamura, TM Group, Research & Development, Department Electron Optics Division, JEOL Ltd. 1-2 Musashino 3-chome, Akishima, Tokyo 196-8558, Japan.

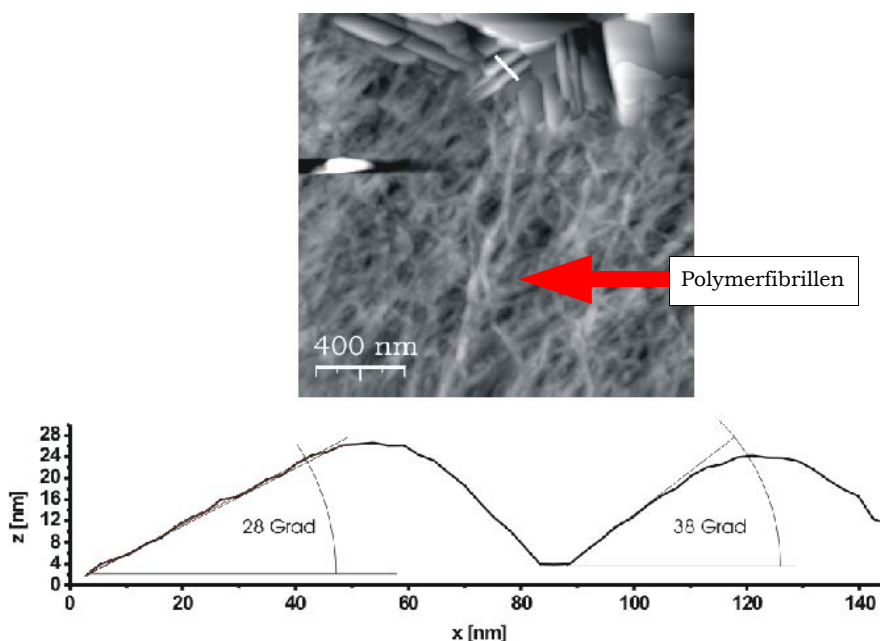


Abb. 8.37: Messung des Tiltwinkels zweier Molekül-Lagen auf der iPP-Oberfläche.

Der intramolekulare Abstand zweier verbrückter Methylengruppen im OC beträgt 0,254 nm. Dies bedeutet für eine Kette, bestehend aus 6 Methylengruppen, eine Länge von $\sim 0,64$ nm und damit die Möglichkeit über eine Sechser-Periodizität zwischen zwei Molekülketten in c-Richtung zu adsorbieren. Die Methylengruppen müssten dabei leicht gegeneinander verdreht werden, da sonst auf eine Lücke eine Methylengruppe folgt. Eine weitere Hypothese zur Adsorption von OC auf dem Polymer ist eine zur c-Achse fast orthogonale Ausrichtung der Moleküle. Für den intermolekularen Kettenabstand an der iPP-Oberfläche kann eine Periode von 10 Methylengruppen etwa 1,016 nm überspannen. Im Falle einer Adsorption sind die Moleküle in einem Winkel $\neq 90^\circ$ zur c-Achse angeordnet, liegen daher etwas verkippt in den Mulden zwischen den Methylengruppen des iPP, die durch die 3_1 Helix hervorgerufen werden. Für dieses mögliche Szenario ist aber die Wechselwirkungsfläche am geringsten und stellt damit eine eigentlich ungünstige Variante im Vergleich zur Adsorption entlang der c-Achse dar. Für beide Szenarien ist ein maßstabsgetreues Strukturmodell in Abb. 8.41 gezeigt.

Aus vorgeschlagenen molekularen Anordnungen des OC auf iPP resultiert die weitere mögliche Stapelfolge der Moleküle im Kristallverbund. Es kann zum einen zu einer „radialen“ Verteilung der Moleküle um einen Polymerstrang kommen. Dies ist in Abb. 8.39 a) angedeutet. Oder es kommt zu einer „tangentialen“ Anordnung (Abb. 8.39 b). Die Begriffe „radial“ und „tangential“ dienen als makroskopische Beschreibung der molekularen Anordnung und sind daher rein plakativ zu verstehen.

Um diese Modellvorstellung vertiefen zu können, ist in Abb. 8.42 die Stapelfolge der Moleküle parallel zur c-Achse des Polymers angedeutet und zeigt die zufällige Winkelverteilung der Ausrichtung der Schichten im Bezug zur nicht linearen Anordnung der iPP-Fibrillen. Wie bereits beschrieben, ist die Breite der Platelets durch Aneinanderreihung von parallel zueinander orientierter Moleküle zwischen den $\{100\}$ - und $\{-100\}$ -Ebenen bestimmt. Entsprechend dieser Modellvorstellung würde das Platelet aus der Papierebene herausragen, also orthogo-

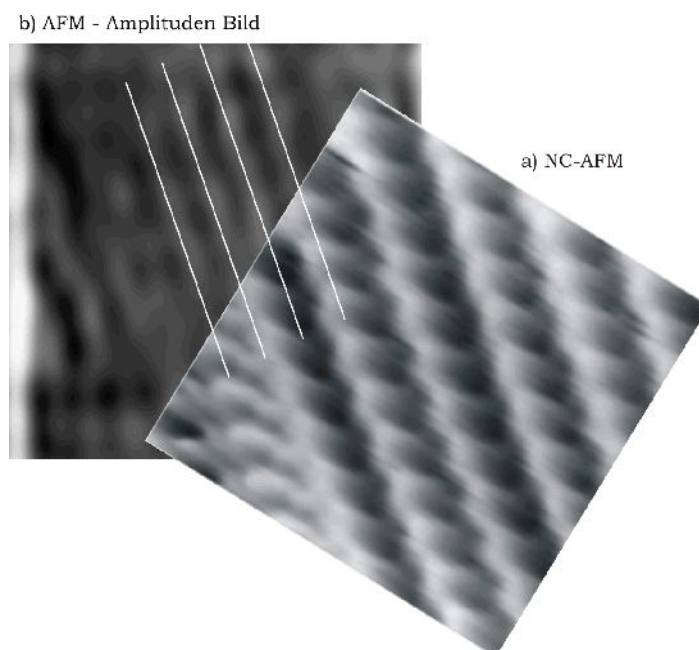


Abb. 8.38: Vergleich von NC-AFM (a) mit den eigenen Ergebnissen der Amplituden-Daten (b) für einen $5\text{ nm} \cdot 5\text{ nm}$ großen Bildausschnitt.

nal zur c-Achse der Fibrille.

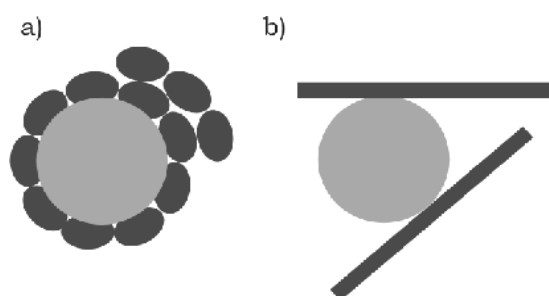


Abb. 8.39: a) Mögliche radiale Anordnung der OC Moleküle in erster und zweiter Sphäre; Blickrichtung entlang der c-Achse und b) der tangentialen Anordnung. Die Größenverhältnisse in dieser Abbildung sind nicht maßstabsgetreu dargestellt.

Vergleicht man die reale Anordnung der Moleküle im Bezug auf das Substrat, beobachtet man die Orientierung der Platelets parallel zur c-Achse des Polymers. Die weißen Linien in Abb. 8.43 deuten den Verlauf der Polymerfibrillen an der iPP-Oberfläche an. So fällt deutlich auf, dass einzelne Schichten der Insel entlang dieser Fibrillen orientiert sind. Für die Adsorption der Moleküle auf den Fibrillen bedeutet dies eine orthogonale, leicht verkippte Anordnung der Moleküle im Bezug zur c-Achse der Fibrille. Die verkippte Anordnung in den ersten Monolagen wird durch Relaxationsprozesse in den folgenden Schichten ausgeglichen, so dass es erneut zur Entstehung einer orthorhombischen „Paraffinstruktur“ kommen kann. Der nicht lineare Verlauf der Fibrillen und die teilweise überstreckten Bereiche auf der Folienoberfläche führen dazu, dass die Platelets stochastisch angeordnet sind. Ergänzend zu den bislang beschriebenen Szenarien werden in der Fachliteratur einige Beispiele für die Kristallisation von Polymeren auf Polymersubstraten beschrieben. Für das reine iPP konnten zwei mögliche Kettenanordnungen der Moleküle auf dem Substrat gefunden werden. Zum einen eine Anordnung, die in zwei aufeinander folgenden Blöcken [MIB62], [COM62], [ISH62], [AWA61] aufbaut oder eine sogenannte „cross-hatched“-Struktur [SEL65], [GEI63].

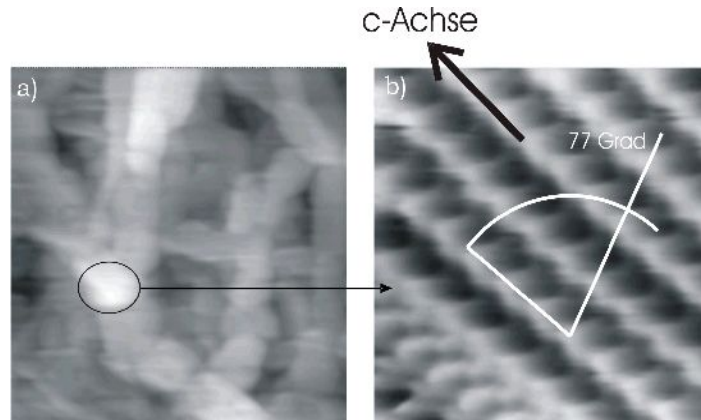


Abb. 8.40: UHV-AFM Untersuchung eines iPP-Films. Bild b) ist die Vergrößerung des eingekreisten Bereichs in Bild a). In Bild b) sind die iPP Ketten atomar aufgelöst. a) $200 \cdot 200 \text{ nm}^2$ und b) $5 \cdot 5 \text{ nm}^2$. [KIT99]

In den „Wide-Angle X-ray-Diffraction“ (WAXD)-Pattern einer uniaxial verstreckten iPP-Probe, die bei extremen Temperaturen getempert wurde, zeigten sich extra (110)-Spots neben den der monoklinen α -Form. Diese Spots wurden auf der Basis einer Orientierung der a-Achse parallel zur Fibrille interpretiert. Dies bedeutet eine orthogonale Orientierung der c-Achse zur Fibrille, wobei die Orientierung der kristallinen Phase im Normalfall die c-Achse parallel zur Fibrillenachse sieht. Die Domänen der Moleküle mit unterschiedlichen Orientierungen können sehr groß sein und werden auch für Kristallisationsexperimente aus der Schmelze [LOV83] und aus Lösung beschrieben [SEL65].

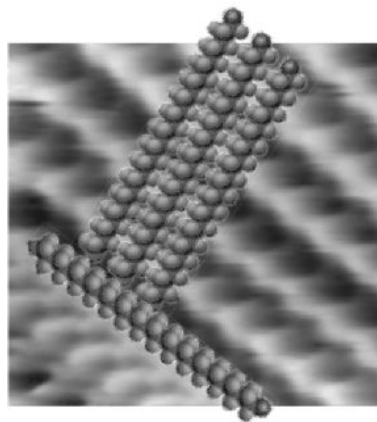


Abb. 8.41: Mögliche Anordnung von OC Molekülen an der iPP-Grenzfläche. Das Modell ist maßstabsgetreu.

Damit sind zwei verschiedene Strukturelemente erkannt worden, die in weiteren Untersuchungen an Polymeren, die unter extremen Temperaturen oder unter starker Zugbelastung hergestellt wurden, bestätigt werden konnten. Die Modellvorstellungen für dieses Ergebnis sind nicht einheitlich und unterscheiden sich je nach Autor. Eine Anordnung aus orthogonal zueinander orientierten Polymerschichten wird auch für das homoepitaktische Wachstum von iPP auf iPP [MAS92] oder für das heteroepitaktische Wachstum von Polyethylen auf iPP [LOZ87] beschrieben. In beiden Fällen wird die Adsorption von Polymerketten auf Polymeren beschrieben. Dabei können diese Ergebnisse im Falle des iPP als Adsorbat für unsere Messungen als Referenz herangezogen werden. Hier ist die Ausbildung der „*cross hatched*“-Struktur auch von der Händigkeit der Polymer-Helices abhängig, wobei dieser Strukturtyp

vorwiegend für Ketten mit unterschiedlichem Drehsinn beobachtet wird; für Bereiche gleichhändiger Kettenelemente wird dieser Strukturtyp nur selten ausgebildet. Aber im Falle des Polyethylen sind die „cross hatched“-Strukturen durchaus mit denen der reinen Alkanen vergleichbar, und ein analoger Wachstumsmechanismus ist anzuwenden. Die kristallinen Bereiche in einer Fibrille können als aneinandergereihte, kleine aber hochgeordnete Einheiten verstanden werden, deren c-Achse parallel zur Fibrillenachse verläuft.

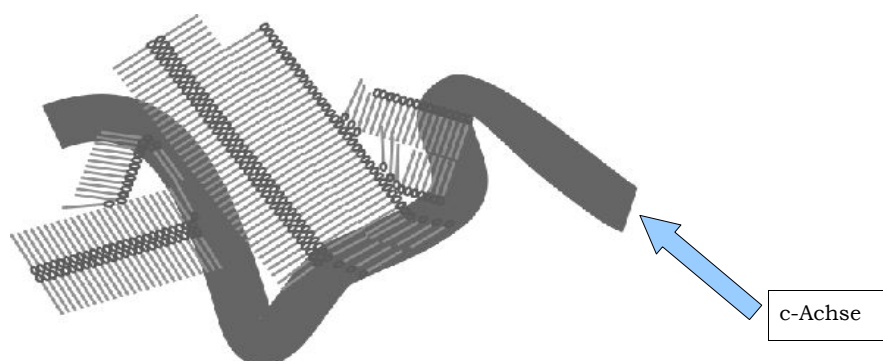


Abb. 8.42: Modell des Wachstums bei paralleler Adsorption zur c-Achse. Mögliche Ausrichtung der Platelets am Polymerstrang.

Auf diesen Einheiten adsorbieren OC-Moleküle und bilden kleine am Substrat orientierte Keime.

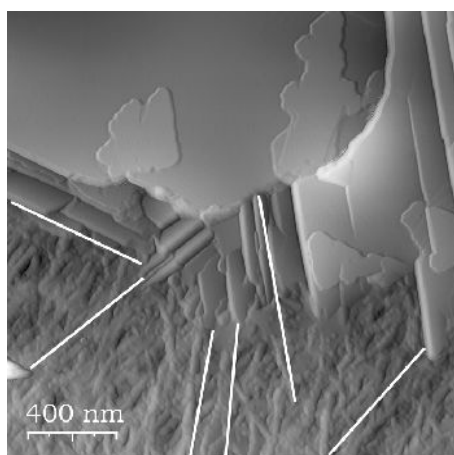


Abb. 8.43: Modell der Ausrichtung der Platelets entlang der Fibrillen des iPP.

Durch diese Form der Epitaxie resultiert eine, im Bezug auf eine orthogonalen Anordnung zur c-Achse der Fibrille, leicht verkippte Anordnung der Moleküle. Wenn die Moleküle entsprechend der Abb. 8.41 zwischen den außer Phase angeordneten Methylengruppen adsorbieren, kann der Rotationswinkel der Moleküle zur c-Achse des iPP mit $77^\circ \pm 4^\circ$ bestimmt werden (Abb. 8.41). Dieser Wert entspricht genau dem gemessenen Winkel der „cross hatched“-Strukturen für den Fall iPP-Epitaxie auf iPP. Für die Epitaxie von Polyethylen auf iPP ergibt sich ein Winkel von etwa 50° [LOZ87]. Der wahrscheinlichste Fall für die Epitaxie von OC auf iPP ist eine 80° Rotation. Bei einer 50° Orientierung müssten die Platelets deutlicher zu den Längsachsen der Fibrillen verdreht sein. Dies wird nicht beobachtet.

Die Breite der Platelets wird durch die Anzahl von Molekülen innerhalb der {100}- und

{-100}-Ebenen bestimmt. Entsprechend dieser Annahme verläuft die Längsrichtung der Platelets entlang der c-Achse der Fibrillen und die Platelets sitzen scheinbar auf den Fibrillen auf.

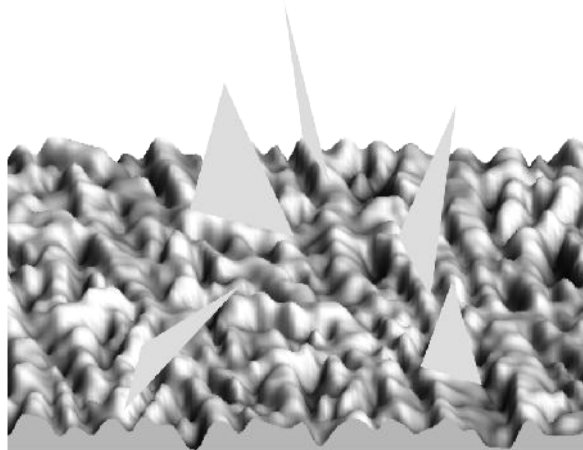


Abb. 8.44: Modellplatelets auf einem 3D-Phasenbild (450 nm • 450 nm) in zufälliger Orientierung auf den Polymerfibrillen. Vergleiche mit Abb. 8.31.

Unter Zusammenfassung aller bisher beschriebenen Ergebnisse ist Abb. 8.44 entstanden. Die Basis des Modells ist die 3D-Darstellung der Phaseninformation der realen iPP-Oberfläche. Die Ausdehnung der Platelets ist im Verhältnis zur Oberfläche mit der einer frühen Wachstumsphase vergleichbar.

8.3 *Probenpräparation durch direktes Verdampfen von Octacosan-1-ol*

Die Probenpräparation aus Wasserdampf hat gezeigt, dass OC in Kombination mit Wasser als Solvens auf iPP klassische Paraffinstrukturen über den Mechanismus der Selbstorganisation ausbildet. Es stellt sich aber die Frage, inwieweit Wasser die Kinetik der Selbstorganisation beeinflusst und kann es, wie im Fall der Adsorption von OC-Molekülen auf Graphit, zu einer epitaktischen Nukleation kommen, und dies in Abwesenheit eines Lösungsmittels?

Diesem Gedankengang folgend, wurde ein entsprechendes Experiment vorbereitet und OC aus der Dampfphase auf unterschiedliche Folien aufgebracht. Dazu wurde ein Probengefäß mit OC befüllt und auf eine Temperatur von 363 K erhitzt, so dass sich über der nun flüssigen Phase eine entsprechende Dampfphase ausbilden konnte. Das Probengefäß war, wie im Falle der Wasserdampfdestillation, mit den entsprechenden Folien bespannt. Zum Druckausgleich stand der Probenraum über einen Auslass direkt mit der ihn umgebenden Atmosphäre in Kontakt. Dadurch wurde verhindert, dass Material aktiv durch die Poren der Polymermembranen getrieben wurde. Die Präparation wurde aufgrund des geringen Dampfdrucks von OC über einen Zeitraum von ca. 10 Std. durchgeführt. Für diese eher milden Temperaturen kurz oberhalb des Schmelzpunktes von OC kann ein intaktes Molekül in der Dampfphase angenommen werden. Im Folgenden sind die AFM-Untersuchungen der Folienoberflächen gezeigt und wie im vorangegangenen Experiment in eine dem Probenraum zugewandte und abgewandte Seite (Permeatseite) der Folie aufgeteilt.

8.3.1 *Polycarbonat und Polyamid 6*

Für die dem Probenraum zugewandte Seite der Polycarbonat- und PA 6-Folie zeigen sich keine Veränderung zu den unbeschichteten Polymeroberflächen. Weder aus den LM-, REM-Daten oder den AFM-Daten können relevante Unterschiede zu den reinen Oberflächen erhalten werden.

Die AFM-Untersuchung der Permeatseite zeigen auch keine auffälligen Veränderungen der Textur der Polymeroberfläche im Vergleich mit den reinen Oberflächen.

8.3.2 *Polypropylen*

Dem Probenraum zugewandte Seite:

Die ersten AFM-Daten der dem Dampfraum zugewandten Seite zeigen eine mit geometrischen Strukturen dekorierte Polymeroberfläche. Diese ist in den Abb. 8.45 dargestellt. Das AFM-Bild wurde aus zwei Aufnahmen mit jeweils maximaler Scannerauslenkung in der xy-Ebene zusammengesetzt. Auf diesem Ausschnitt der Probe zeigt sich ein wenige Nanometer hoher Film aus scheinbar nicht kristallisiertem OC, da man keine Stufenkanten oder Terrassen auf dem Film erkennen kann. Die Kanten der einzelnen Areale zeigen aber einen rechtwinkligen Verlauf.

Entsprechende Kanten liegen parallel zueinander und dies über Abstände von bis zu 50 µm.

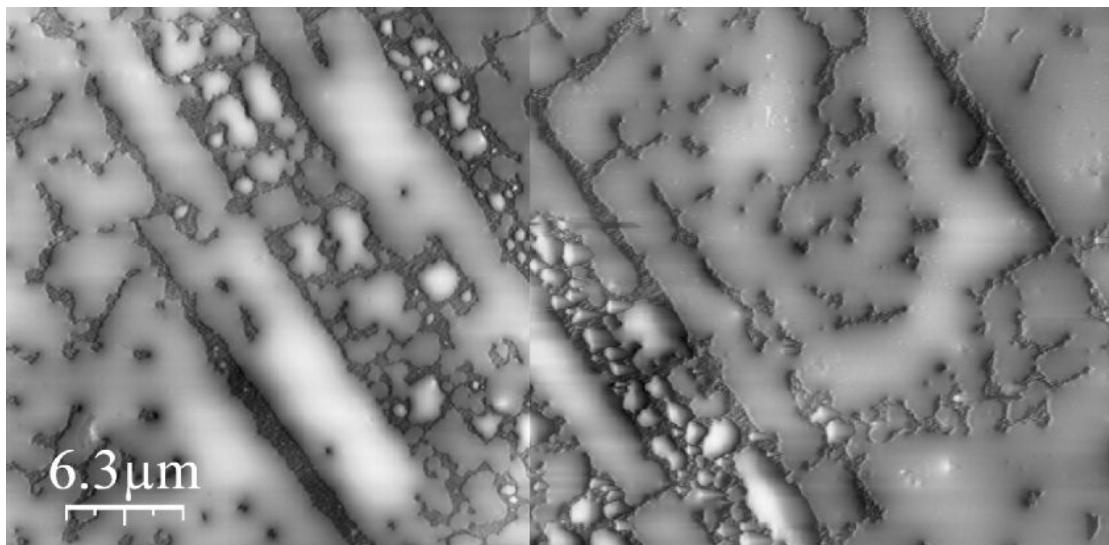


Abb. 8.45: AFM-Aufnahme der dem Siederaum zugewandten Seite der iPP-Folie.

Diese Vorzugsorientierung der Kanten kann auf zwei mögliche Ursachen zurückgeführt werden. Zum einen war schon mehrfach vom Phänomen des Oberflächengefrierens die Rede. Dieser Effekt kann eine plausible Erklärung zum Entstehen einer rechtwinkligen Form der Inseln sein. Das Erstarren der Schmelze nach dem Präparationsvorgang kann ein orthorhombisches Kristallgitter hervorrufen, wenn die Kristallisation an der Oberfläche des flüssigen Films beginnt. Dies erklärt aber nicht die zueinander parallele Orientierung der Strukturen in Abb. 8.45. Eine nahe liegende Erklärung ist die Ausrichtung der Inseln an Texturen in der Folienoberfläche, die durch den Herstellungsprozess der Polymere entstanden sind. Diese Texturen zeigen auch eine Vorzugsorientierung in Richtung der sogenannten MD „*mashine draw*“-Richtungen. Für ein biaxiales Verstrecken der Folien, wie es für iPP angewandt wird, können die beiden MD-Richtungen orthogonal zueinander verlaufen. An diesen Texturen, die in Form von Vertiefungen oder Gräben in die Oberfläche eingedrückt sind, können sich die Inselränder orientieren und aufgrund der großen Oberflächenspannung der Schmelze (siehe Kapitel 5.1.5, „*Dewettig*“) dringen Moleküle nicht oder nur selten in die Gräben ein. In den Gräben selbst kann die unbeschichtete iPP-Oberfläche mit ihren fibrillären Strukturelementen erkannt werden.

Dem Probenraum abgewandte Seite:

Ein interessantes Phänomen zeigt sich bei der Untersuchung der dem Probenraum abgewandten Seite der Polymerfolie in Abb. 8.46. Dominant sind die fibrillären Strukturen der Polymer Oberfläche, die sowohl in der topographischen Abbildung als auch in den Phasenbildern sehr gut kontrastiert abgebildet sind. Es können durchaus einzelne iPP-Fibrillen ausgemacht werden, die entlang der MD-Richtung ausgerichtet sind. Innerhalb des Polymernetzwerkes können einzelne Zonen mit homogener Textur ausgemacht werden, sie gehören offensichtlich nicht zum Polymer. Während diese Bereiche in den Topographiebildern in sich kontrastarm abgebildet sind, eröffnen die Phasendaten Informationen über eine inhomogene Phase, die durch speichenartige Verstrebungen auffällt. Diese Zonen breiten sich weit in das Polymernetzwerk aus, wobei, je weiter man vom scheinbaren Zentrum der Bereiche nach außen schaut, sich der Film immer mehr an die Polymerfibrillen anschmiegt. Dieses Verhalten ist besonders gut in den Zoom-Bildern der Abb. 8.47 zu erkennen.

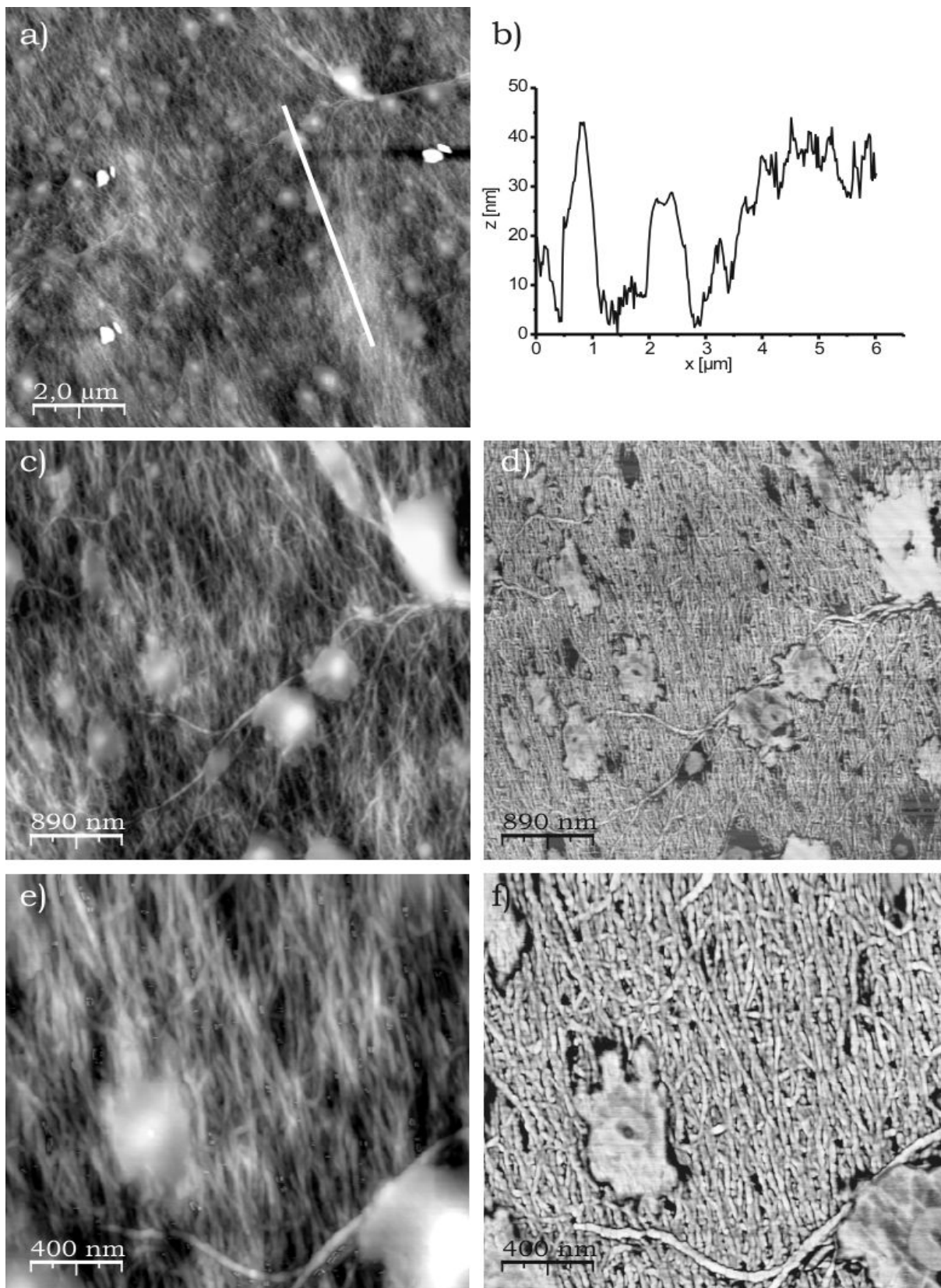


Abb. 8.46: AFM-Topographie- und Phasendaten der dem Probenraum abgewandte Seite der iPP Folie.

Bei den bislang beschriebenen Zonen handelt es sich um durch die Folie hindurch diffun-

diertes OC, welches aufgrund anderer Grenzflächeneigenschaften, verglichen mit dem Polymer, starke Kontraste im Phasenbild erzeugt. Diese Zonen sind stochastisch verteilt und auffallend ähnlich ausgedehnt. Die thermisch angeregte Diffusion durch die Membrane erzeugt scheinbar eine inhomogene Materialverteilung auf der Oberfläche. Betrachtet man nochmals die dem Probenraum *zugewandte* Seite, so erscheint diese bis auf einige Bereiche fast vollständig mit OC-bedeckt. Im Fall der Diffusion der hier adsorbierten Masse durch die Folie sollte entsprechend auch eine homogene Bedeckung der dem Probenraum abgewandten Seite vermutet werden. Da dies aber nicht der Fall ist deutet es sich an, dass im Volumen des Polymers Prozesse stattfinden (die nur spekulativ gedeutet werden können), die den Transport der Moleküle durch die Folie limitieren. Höchstwahrscheinlich dringen die OC-Moleküle nach der Adsorption auf der Oberfläche in das Polymer ein. Große Poren und Spalten sind hier natürlich bevorzugt zum Materialtransport geeignet. Während kleinere Poren in der Größenordnung weniger Moleküllängen schnell blockiert werden, kann durch die etwas größeren Poren weiteres Material diffundieren. Vorstellbar wäre auch die Dekoration der Kanalinnenwände mit OC. Dies könnte einen apolaren Kanal mit erniedrigter Diffusionsbarriere bedeuten, die Moleküle bewegen sich im „*Random Walk*“ bei Reaktionstemperatur eher über die energetisch günstigeren OC-Schichten als über die Grenzfläche zum iPP zu den Fibrillen.

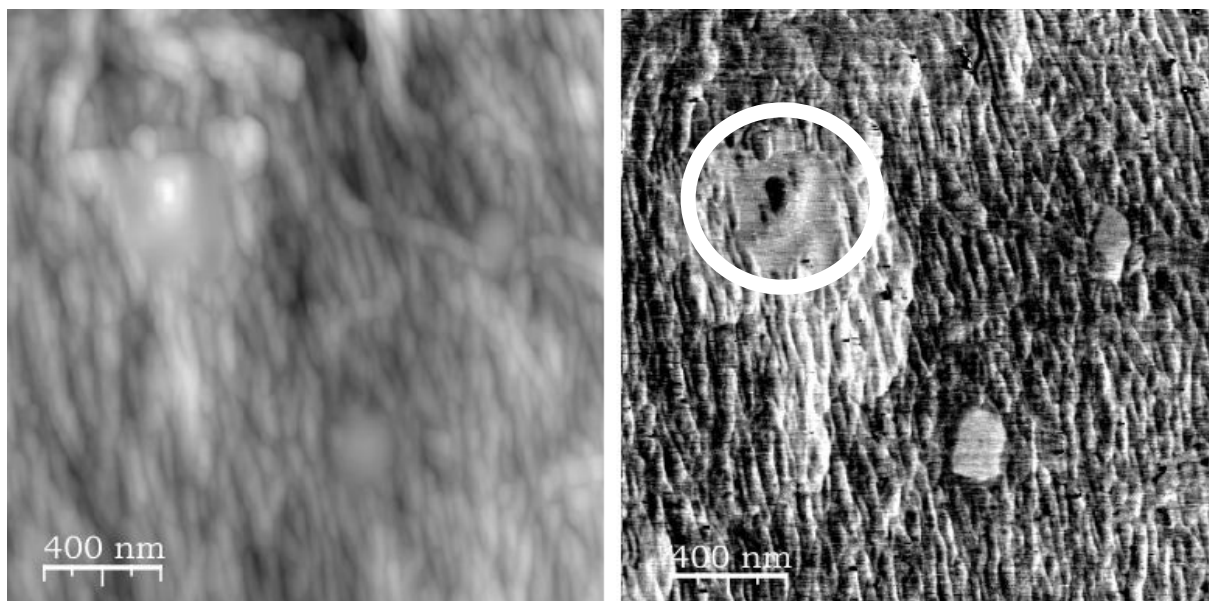


Abb. 8.47: Vergrößerte Darstellung einer Pore im Topographiebild (links) und dem entsprechenden Ausschnitt der Phasendarstellung (rechts).

Ergänzend kann festgehalten werden, dass die Masse auf der Polymeroberfläche nicht kristallin ist. Es sind keine differenzierbaren Strukturen, wie z.B. Platelets oder gar definierte Stufenkanten auf der Oberfläche vorhanden. Die Masse erinnert an eine erstarrte, amorphe Schmelze. Die Detailaufnahme in Abb. 8.47 zeigt deutlich die unterschiedlichen Phasenkontraste der einheitlich hell abgebildeten OC-„Schmelze“ im Vergleich zur Polymeroberfläche. Zudem kann anhand des Phasenbildes der Abb. 8.47 eine Aussage gemacht werden, wie diese Bereiche aufgebaut sind. Die Moleküle direkt an der Grenzfläche zu den Polymerfibrillen adsorbieren an den Alkanketten des Polymers. Die Textur der Polymere ist durch den OC-Film hindurch deutlich erkennbar. Auf der Insel kann ein schwarzer Punkt erkannt

werden (markiert mit einem blauen Kreis in Abb. 8.47), der die Durchtrittsstelle der Moleküle durch die Membrane andeutet. Die Fläche in direkter Umgebung ist glatt und homogen, es hat keine Anpassung an die Textur der Polymeroberfläche stattgefunden. Diese Fläche beschreibt den möglichen Erstarrungsbeginn. Ohne direkten Einfluss der Oberfläche beginnen die Moleküle sich in Lagen der Paraffin-Struktur zu arrangieren. Demnach fügen sie sich an der Grenzfläche in das kristalline Gitter der Polymerstränge ein, was als heteroepitaktische Adsorption bezeichnet werden kann. Die homogene Epitaxie weiterer Moleküle auf den OC-Lagen hätte eine Paraffin-Struktur als Konsequenz.

Ein weiterer Beweis für die Diffusion durch vorhandene Poren kann ebenfalls an diesem Film ausgemacht werden. Nur um die markante schwarze Stelle in der oberen Hälfte der Insel in Abb. 8.47 ist das Wachstum einer neuen OC-Lage zu sehen (blauer Ring). Dies bedeutet, dass Material aus der Pore unterhalb dieser Stelle stammt. Diese zentralen Poren können auch in den Übersichtsaufnahmen der Abb. 8.46 erkannt werden.

8.4 *Zusammenfassung der Ergebnisse zur Beschichtung von artifiziellen Polymerfolien mit Octacosan-1-ol*

Einige wichtige und zu den Beschichtungsexperimenten auf kristallinen und amorphen Festkörpern analoge Ergebnisse konnten mit Hilfe der Beschichtungsexperimente an Polymerfolien gewonnen werden. Zum einen kann ein epitaktisches Wachstum von OC auf iPP in Gegenwart von Wasser erkannt werden. Zum anderen kann keine Kristallisation stattfinden, wenn nicht ein geeignetes Lösungsmittel zur Verfügung steht. Die Experimente an polaren Polymerfolien waren nicht erfolgreich, denn trotz polarer Kanäle in den Polymerfolien, die auch als mögliche Transportwege der epikutikularen Wachse durch das an und für sich unpolare Kutinnetzwerk beschrieben wurden, kann keine Diffusion durch die Membrane beobachtet werden. Im Falle der Wasserdampfpräparation kann es schon zu einer Blockade der Kanäle kommen, wenn sich Wassercluster bilden oder Wasser an den polaren Gruppen der Polymere adsorbiert [SHE03]. Werden zusätzlich noch OC-Moleküle transportiert, kommt es zur Aggregation von Wasser und OC in den vorhandenen Kanälen und zum Verschluss. Dennoch befindet sich OC bis zu einer kritischen Eindringtiefe in den Membranen. Auch im Falle der Präparation aus dem reinen OC-Dampf kommt es zur Diffusion von Material in die Folien. Hier reicht allein die Aggregation von OC aus, um vorhandene Kanäle zu blockieren. Dennoch kann für PC und PA 6 nach der Beschichtung kein Material auf der dem Probenraum zugewandten Seite der Folien ausgemacht werden, es ist in das Volumen der Polymere diffundiert. Auch gelangt kein Material auf die dem Probenraum abgewandte Seite der Folien, d.h. das eingedrungene Material verstopft mögliche Diffusionspfade.

Ein weiterer nennenswerter Effekt konnte beobachtet werden: Die Beschichtung der iPP-Folie führte zu einer deutlichen Steigerung des Kontaktwinkels von Wasser auf den behandelten Oberflächen. Hierzu ist in Abb. 8.14 der Kontaktwinkel von Wasser auf den verwendeten Polymerfolien vor und nach der Reinigung mit Wasser und für iPP vor und nach der Beschichtung mit OC dargestellt. Für iPP kann eine Zunahme des Kontaktwinkels nach der Beschichtung mit OC von 30° beobachtet werden. Dies beschreibt die dem Probenraum abgewandte Seite der Folie. Für die dem Probenraum zugewandte Seite werden Steigerungen des Kontaktwinkels von 40° festgestellt. Dies ist umso erstaunlicher, als die dem

Probenraum abgewandte Seite der Folie nicht homogen mit Platelets bedeckt war. Die dem Probenraum zugewandte Seite war jedoch vollkommen mit OC bedeckt, wenn auch nur als teilkristalliner Film ohne Plateletstrukturen. Dennoch unterscheiden sich die Kontaktwinkel für Platelets oder Filme auf den jeweiligen Seiten der Folie nur um 10°.

Dieses neue Verfahren zur Beschichtung von Polymerfolien mit organischen Molekülen muss nicht nur auf kristallbildende Moleküle zur Oberflächenhydrophobisierung beschränkt bleiben. Versuche mit natürlichen Pflanzenfarbstoffen zeigten sich ebenso erfolgreich wie auch Versuche mit anderen funktionalisierten langkettigen Alkanen. Vorstellbare Anwendungen für diese Folien sind die Verwendung als Fett- oder Wasserdampfsperre in Polymerlaminaten der Lebensmittelindustrie wie auch das Einbringen von UV absorbierenden Chromophoren zur Steigerung der Widerstandsfähigkeit von Polymerfolien bei Exposition mit multispektralem Licht.

Kapitel 9) Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde das Phänomen des dreidimensionalen heteroepitaktischen Wachstums von polaren und apolaren langkettigen Alkanmolekülkristallen auf polaren und apolaren Substraten aus Lösung und aus der Dampfphase studiert. Die kristallisierten Adsorbate wurden mittels Lichtmikroskop, Rasterelektronenmikroskop, Rastertunnel- und Rasterkraftmikroskop untersucht.

Für alle Lösungsmittel auf den jeweiligen Substratoberflächen konnten Aussagen zum Verdunstungs- und Benetzungsverhalten gemacht werden. Festgestellt wurde, dass die Verweildauer des Lösungsmittels auf der Oberfläche essentiell das in-situ-Wachstum der Kristalle beeinflusst. Je länger das Lösungsmittel bei gegebener Übersättigung die Oberfläche benetzt, umso stärker scheint der Bezug der Kristalle zum Substrat ausgeprägt zu sein. Phenylheptan hat sich leider als unbrauchbar erwiesen, da die Kristalle nach der Rekristallisation aufgrund von Kokristallisation des Lösungsmittels völlig andere physikalische Eigenschaften als der reine Feststoff OC besitzen. Unterschiedliche Experimente zeigen Ethanol als Lösungsmittel der Wahl. Die Inhomogenität der Beschichtung ist aber weiterhin ein Problem bei dieser Methode der Probenpräparation aus Lösung. Die Abbildungen 9.1 und 9.2 zeigen Oberflächenausschnitte ein und derselben mit Octacosan-1-ol beschichteten HOPG-Probe, aber mit völlig unterschiedlichen Strukturmerkmalen.

Nach vollständiger Verdampfung des Lösungsmittels ist die HOPG-Oberfläche überwiegend mit stäbchenförmigen Strukturen dekoriert (Abb. 9.1). Dies gilt für alle untersuchten Moleküle. Sehr leicht lassen sich Winkel zwischen den Stäbchen von 60° oder 120° ausmachen, die auf einen eindeutigen Substrateinfluss und epitaktisches Wachstum schließen lassen⁴⁶.



Abb. 9.1: Lichtmikroskopische Aufnahme von OC-Strukturen auf einer Graphitoberfläche nach Rekristallisation aus Ethanol bei 600-facher Vergrößerung.

Andererseits sind auch rautenförmige Plättchen auf der Graphitoberfläche vorhanden (Abb. 9.2). Dominant ist die Ausrichtung der Stufenkanten in Winkeln von 112° und 68° zueinander. Dieser Strukturtyp ist charakteristisch für die Volumen-Kristallstrukturen der n-Paraf-

⁴⁶ Die lichtmikroskopischen Aufnahmen bei 600-facher Vergrößerung wurden mit einer Software nachbereitet, die es gestattet auch aus kontrastarmen Abbildungen durch Invertierung der Bilddaten und „Offset Fitting“ eine Kontraststeigerung zu erzielen. Die Bildbearbeitungssoftware „Femto Scan Online“ ist von der Firma „Advance Technologies Center“-Russland 2007 entwickelt worden.

fine und ist im Kapitel 3) detailliert beschrieben worden. Auffällig an diesen Kristallen ist das Vorkommen von Defekten wie das Verschmelzen von Stufenkanten mit der Oberfläche darunter liegender Schichten und das Verschmelzen von Schichten mit sich kreuzenden Stufenkanten oder das Entstehen von Schraubenversetzungen. Für die Präparation der Proben ist es essentiell, dass die Übersättigung der Lösung, in der die Kristalle wachsen, hoch ist und dieser Wert durch rasche Verdampfung des Lösungsmittels schnell erreicht wird. Andernfalls könnten Keime an Verunreinigungen oder Stufenkanten des Substrates entstehen. Die Kristalle wachsen, bei erreichter Übersättigung, während der gesamten Evaporationszeit des Lösungsmittels weiter. War der Lösungsmittelfilm zu dick oder die Konzentration des Lösungsmittels zu hoch für eine gegebene Verdampfungsrate des Lösungsmittels, konnte sich die Übersättigung nur langsam einstellen und zufällig orientierte Platelets wurden in Koexistenz mit Rhomben beobachtet. Das Wachstum der Kristalle konnte in-situ verfolgt werden und der Beginn der Kristallisation mit dem gleichzeitigen Erscheinen von Beugungsringen (was einem Lösungsmittelniveau über dem Substrat von etwa $\frac{1}{4}$ der Wellenlänge des sichtbaren Lichtes, etwa 150 nm entspricht) korreliert werden. Die Verteilungsdichte der Mikrokristalle lag bei etwa 10^5 bis 10^7 pro mm^2 , wobei die Größe in vielen Fällen durch eine hohe Nukleationsdichte begrenzt wurde. Die Höhe und die Breite der Platelets lag typischerweise zwischen 80 nm und einigen μm . Nach der Nukleation können die Platelets in einer Richtung solange weiterwachsen, bis es zur Verschmelzung mit anderen Kristallen kommt und ein geschlossenes Netzwerk entsteht. Gelegentlich konnten auch einzelne, frei stehende Kristalle beobachtet werden.

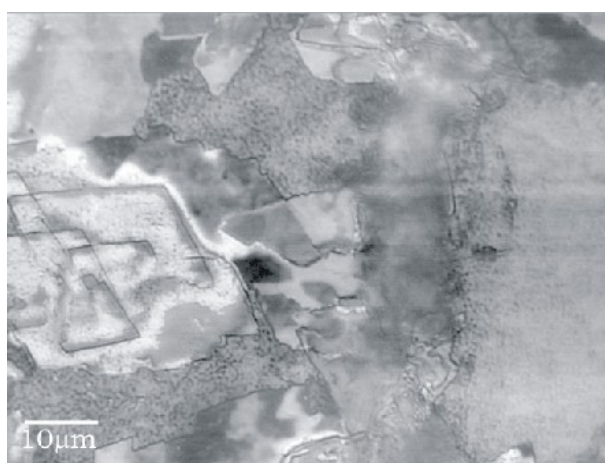


Abb. 9.2: Lichtmikroskopische Aufnahme der mit OC-Rhomben dekorierten Graphitoberfläche bei 600-facher Vergrößerung.

Zum besseren Verständnis der bislang beobachteten Strukturen wurde die Rasterkraftmikroskopie eingesetzt, um eine genaue Vermessung von Strukturen und Stufenkanten vorzunehmen. Die Auswertung der so gewonnenen Daten zeigt ein ungewöhnliches Adsorptionsverhalten von Octacosan-1-ol-Molekülen auf den Substraten HOPG, Mica oder einer oxidierten Siliziumoberfläche. Auf hydrophoben Oberflächen wie HOPG können Stäbchen heteroepitaktisch aufwachsen, die entlang der Hauptsymmetrierichtungen der Substratoberfläche orientiert sind. Diese sogenannten Platelets werden mehrere μm hoch und sind mit den Strukturen auf der pflanzlichen Kutikula vergleichbar. Genaue Analysen der AFM-Daten und das Vermessen von Stufenhöhen der Adsorbatschichten zeigen das Vorhandensein von

parallel zur Oberfläche orientierten, linearen Molekülen. Auf HOPG führt diese Anordnung der Moleküle dazu, dass die schnelle Wachstumsrichtung parallel zur Oberflächennormalen des Substrates verläuft. Die Kontaktfläche ist die (010)-Fläche mit der „in plane“-Achse parallel zu den {210}-Richtungen der Substratoberfläche. Die Orientierung der Moleküle im Kristall entspricht der in der Monolage auf Graphit. Wie schon gezeigt werden konnte, besteht hier eine gewisse Gitterfehlانpassung zwischen Substratoberfläche und der ersten Monolage. Daher wird hier ein Stranski-Krastanov-artiger Wachstumsmechanismus vorgeschlagen.

Prozesse wie Nukleation und Wachstum konnten anhand zeitabhängiger Messsequenzen aufgeklärt werden, wobei die Form der Kristallisationskeime nicht genau bestimmt wurde, wohl aber aufgrund der anisotropen Morphologie der Kristalle nicht sphärisch sein wird. Die Anzahl der Moleküle innerhalb der kritischen heteroepitaktischen Nuklei hängt von der Kristall-Substrat-Grenzflächenenergie der Kontaktfläche ab. Der Theorie der anisotropen Nukleation folgend, kann der kritische Nukleus auf einem Substrat als kritischer, freier Nukleus betrachtet werden, der entlang einer Ebene parallel zur Kontaktfläche abgeschnitten wurde. Vergleicht man nun die Formen der epitaktisch gewachsenen Kristalle mit denen der freien Kristalle (Rhomben), so erscheinen sie in der (010)-Ebene abgeschnitten und eben diese Schnittebene beschreibt die Kontaktfläche der Kristalle zum Substrat. So halbiert sich die Anzahl der Moleküle in einem kritischen Nukleus. Nach der Bildung der Nuklei findet weitere Adsorption von Molekülen aus Lösung auf dem Substrat statt, bis die Moleküle durch Oberflächendiffusion energetisch geeignete Adsorptionsplätze erreichen. Diese Adsorptionsplätze sind die aktiven Wachstumszonen der Platelets. Es konnte auch gezeigt werden, dass die Diffusionsbarriere für die Moleküle bei Raumtemperatur durch Solvatisierungseffekte soweit gesenkt werden konnte, dass entsprechende Reifungsprozesse auch noch lange nach der vollständigen Verdunstung des freien Lösungsmittels zu beobachten waren. Die Anzahl der symmetrisch äquivalenten Orientierungen der epitaktisch gewachsenen Kristalle auf der HOPG-Oberfläche richtet sich nach der zweidimensionalen Punktgruppe der Substratoberfläche bzw. der Kontaktfläche. Somit ergibt sich die Anzahl der unterschiedlichen Kristallorientierungen zu 3, was mit den experimentellen Daten gut übereinstimmt.

Anders verhält es sich bei der Adsorption organische Moleküle auf der Mica- oder der Siliziumoxidoberfläche. Hier stehen die Moleküle parallel zur Oberflächennormalen wobei die schnelle Wachstumsrichtung orthogonal dazu verläuft. Normalerweise entstehen großflächige Filme mit hoher lateraler Ordnung, die aber so nicht beobachtet werden. Stattdessen beobachtet man terrassierte Hügel oder dendritische Strukturen, beide wie schon erwähnt, durch Stapelung aufrechtstehender Moleküle entstanden. Die Stufenhöhe entspricht dabei der Moleküllänge oder einem Doppelten davon. Variationen der Stufenhöhen können durch Einlagerung von Wasserschichten in die Ebene der Wasserstoffbrückenbindungen erklärt werden, die, wie festgestellt wurde, auch von der Luftfeuchtigkeit der sie umgebenden Atmosphäre abhängt. Eine Gitterfehlانpassung der organischen Schicht zum Substrat kann an dieser Stelle verneint werden. Vielmehr wird ein ungewöhnliches Diffusionsverhalten der Moleküle an Stufenkanten festgestellt. Anscheinend existiert eine Diffusionsbarriere, die verhindert, dass Moleküle von oberen Terrassen auf die unteren diffundieren können. Diese Ehrlich-Schwöbel-Barriere ist zwar für anorganische Schichten bekannt, für organisches Material wurde sie bislang nur einmal bestätigt [HLA08]. Hierbei handelte es sich um das

organische, halbleitende Parahexaphenyl-Moleküle. Für den polaren Alkohol Octacosan-1-ol und die polare n-Octacosansäure (siehe Anhang A.2) konnte in dieser Arbeit ein analoges Verhalten beobachtet werden. Im Falle der Beschichtung von polaren Oberflächen mit Triacontan-12-ol (siehe Anhang A.3) zeigten sich zunächst dendritische Strukturen, die bei weiterer Adsorption von Molekülen aus Lösung zu geschlossenen Filmen koaleszierten. Mehrstufige Terrassen wurden nicht beobachtet, vielmehr konnte man diffundierende Moleküle auf den dendritischen Ästen vermuten, die über die Stufenkante hinweg auf die Substratebene wanderten und dort zur Koaleszenz der Äste beitrugen. Dies bedeutet, dass Moleküle, die zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindung befähigt sind, bei Raumtemperatur eine unüberwindbare Diffusionsbarriere an Stufenkanten ausbilden, wobei dennoch eine uneingeschränkte Diffusion über die Adsorbatterassen möglich ist. Eine plausible Erklärung für dieses Phänomen liefert die Betrachtung der Ausrichtungen der Wasserstoffbrückenbindung und deren Stabilität. Octacosan-1-ol und n-Octacosansäure besitzen terminale funktionelle Gruppen, die eine Organisation der Moleküle in charakteristischen Doppelreihen ermöglichen. Diese Doppelreihen können zu Schichten gestapelt werden, wobei die Wasserstoffbrückenbindungen theoretisch über die gesamte Fläche der Lage ausgebildet sein können. Dieses Verhalten zeigt der sekundäre Alkohol Triacontan-12-ol nicht. So ist es mit Octacosan-1-ol und entsprechend primär funktionalisierten Molekülen nicht möglich, einen homogenen, monomolekular hohen Film großflächig auf eine Substratoberfläche aufzubringen. Erfordert eine Anwendung einen solchen Film, greift man besser auf unfunktionalisierte oder sekundär funktionalisierte Moleküle als Adsorbat zurück.

Als wohl interessantestes Ergebnis dieser Arbeit zum Selbstorganisationsverhalten organischer Wachsmoleküle auf Modelloberflächen kann festgehalten werden, dass ein heteroepitaktisches Wachstum von Octacosan-1-ol auf HOPG aus allen Lösungsmitteln und auf isotaktischem Polypropylen in einer Wasserdampf-atmosphäre, in Analogie zur natürlichen Umgebung der epikutikularen Wachse, möglich war. Nur mit epitaktischem Bezug zum Substrat gelang es, ähnlich der epikutikularen Platelets, kristalline OC-Platelets zu züchten. Die Wachstumsbedingungen konnten anhand vielfältiger Beispiele umfassend aufgeklärt werden und verhelfen dem Leser ein Verständnis für die mannigfaltigen Möglichkeiten der Kontrolle im Hinblick auf die Morphologien der Beschichtungen und den Habitus der zu erwartenden Kristalle aufzubauen.

Dieses Selbstorganisationsverhalten gilt es nun mit verschiedenen epikutikularen Wachsen und vor allem Wachsgemischen auf Substraten zu verifizieren, die eine Analogie zum natürlichen Biopolymer, Kutin, aufweisen. Nur durch eine solche Versuchsanordnung kann endgültig geklärt werden, wie die Wachstumsmechanismen auf den natürlichen Blattoberflächen zu verstehen sind. Zudem sind im Rahmen dieser Arbeit jeweils nur die Hauptkomponenten der natürlichen Wachsmischung eingesetzt worden, so dass sich nun die Frage nach dem Selbstorganisationsverhalten von Mischungen aliphatischer Carbonsäuren, Alkoholen, Aldehyden, Ketonen und Estern und den zu erwartenden zeitlichen Verläufen der Phasentrennungen in die reinen Phasen und deren Homo- und Heteronukleationsverhalten stellt. Inwiefern die in dieser Arbeit erhaltenen thermodynamischen und kinetischen Grundlagen helfen, interessante nanostrukturierte Oberflächen aus organischen Molekülen zu erzeugen, werden zukünftige Forschungsarbeiten zu dieser Thematik zeigen.

Anhang: Übersicht der bearbeiteten Systeme

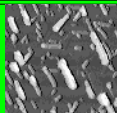
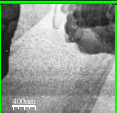
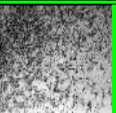
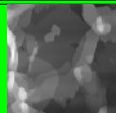
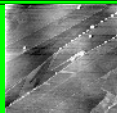
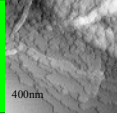

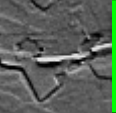
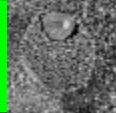
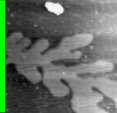
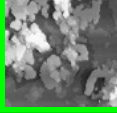
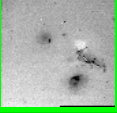
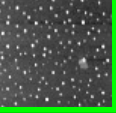

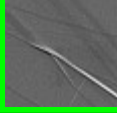
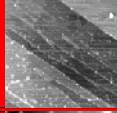

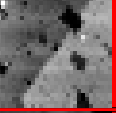

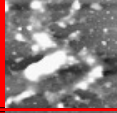

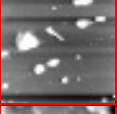


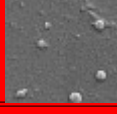
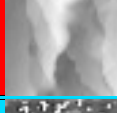
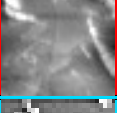
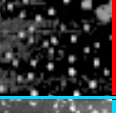
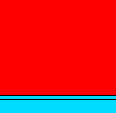
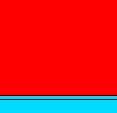

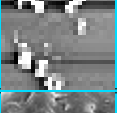









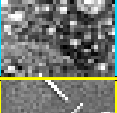
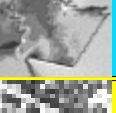
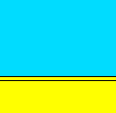
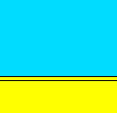
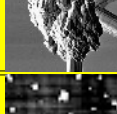
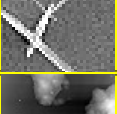
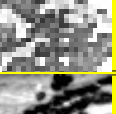


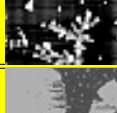

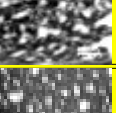
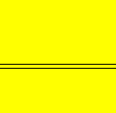
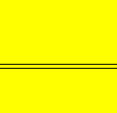
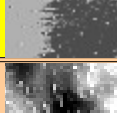

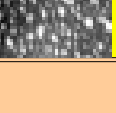

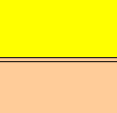
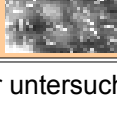
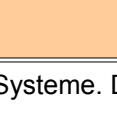
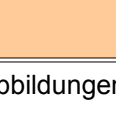
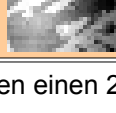
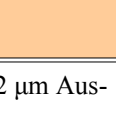
Komponente / Substrat	Lösungsmittel				PVD
	Chloroform	Ethanol	Phenylheptan	Wasser	
Octacosan-1-ol/HOPG					
Octacosan-1-ol/Mica					
Octacosan-1-ol/SiOx					
Octacosan / HOPG					
Octacosan / Mica					
Octacosan/SiOx					
Octacosansäure/HOPG					
Octacosansäure/Mica					
Octacosansäure/SiOx					
Triacontan-12-ol/HOPG					
Triacontan-12-ol/Mica					
Triacontan-12-ol/SiOx					
Hentriacontan-16-on/HOPG/SiH					

Tabelle 8: Übersicht der untersuchten Systeme. Die Abbildungen zeigen einen 2 µm • 2 µm Aus-

schnitt.

Tabelle 8 enthält alle in dieser Arbeit untersuchten Systeme (außer der Präparation der Polymerfolien). Wie in den vorangegangenen Kapiteln schon mehrfach erwähnt, sind diese unterschiedlich funktionalisierten Moleküle als einfache prototypische Adsorbate auf den uns schon bekannten Oberflächen anzusehen. Durch Änderungen der Position der funktionellen Gruppe oder gar der funktionellen Gruppe selber kann z.B. die Stärke der möglichen Wasserstoffbrücken eingestellt werden und natürlich auch die Wechselwirkung zu den Grenzflächen der Substrate, und dadurch das Auftreten anderer als der bisher beobachteten Überstrukturen. Neben dem im Hauptteil dieser Arbeit beschriebenen Octacosan-1-ol sind in dieser Arbeit als ausgewählte Moleküle auch das Octacosan als unfunktionalisierte Variante und die entsprechende Carbonsäure, die Octacosansäure, untersucht worden. Ergänzt werden die Studien durch Untersuchungen an Molekülen wie Palmiton oder Tricontan-12-ol. Palmiton (Hentriacontan-16-on) ist ein Keton mit der Ketogruppe an C16 Position, was bei 31 C.Atomen in der Kette genau der Mittenposition entspricht. Die einzelnen Moleküle können innerhalb dieser Arbeit nicht in aller Ausführlichkeit, wie etwa das Octacosan-1-ol, behandelt werden. Daher gibt der folgende Anhang nur außergewöhnliche Beobachtungen wieder, die zum einen den gewonnenen Erkenntnissen zum Adsorptionsverhalten des Octacosan-1-ol auf den jeweiligen Substraten entsprechen oder ein gänzlich unterschiedliches Verhalten zeigen. Generell beschreiben die Ergebnisse der Beschichtungsversuche für Palmiton, Octacosane und die Octacosansäure ein dem Octacosan-1ol-Wachstum analoges Verhalten auf den untersuchten Substraten.

A.1. Octacosan

Octacosan ($C_{28}H_{56}$) ist wie das Octacosan-1-ol bei Raumtemperatur ein Feststoff. Der Schmelzbereich liegt zwischen 334 K und 337 K. Die molare Masse beträgt 394,74 g/mol.

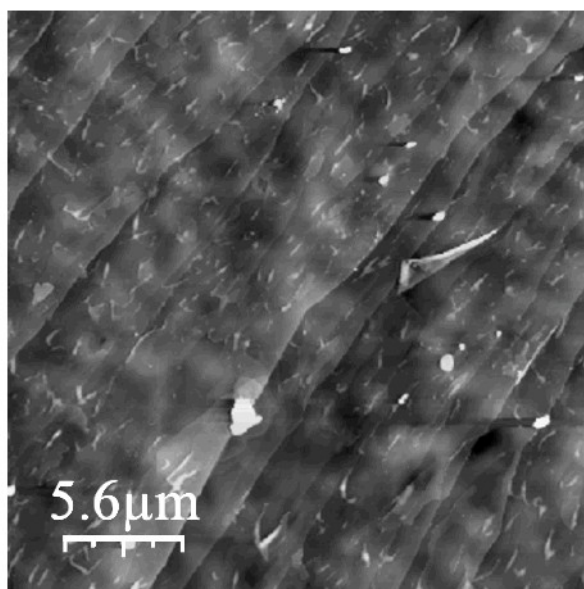
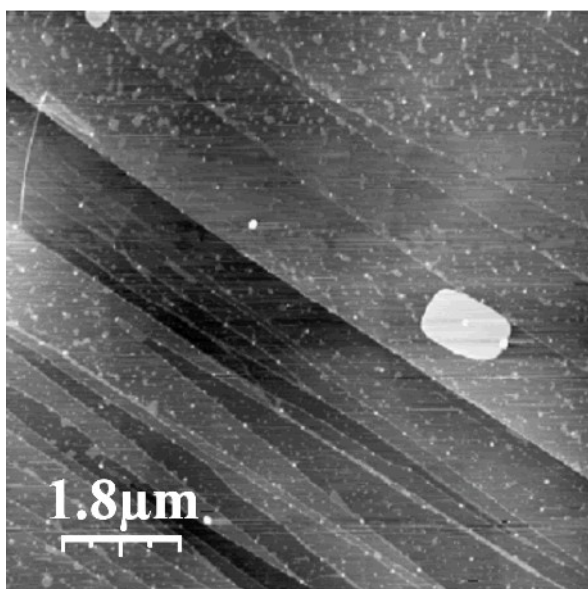
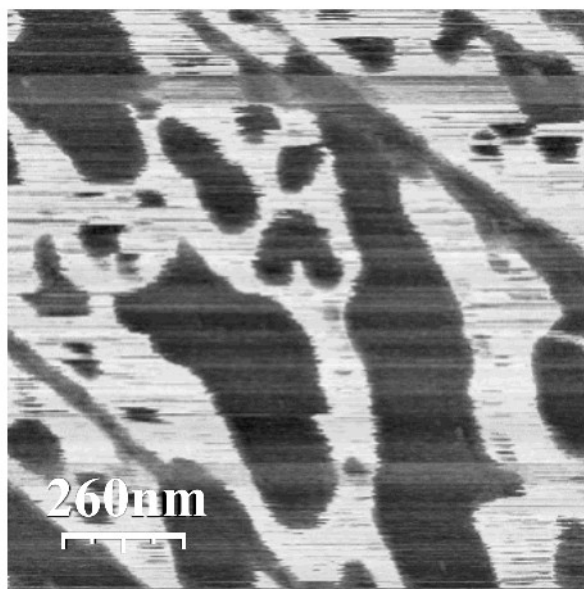
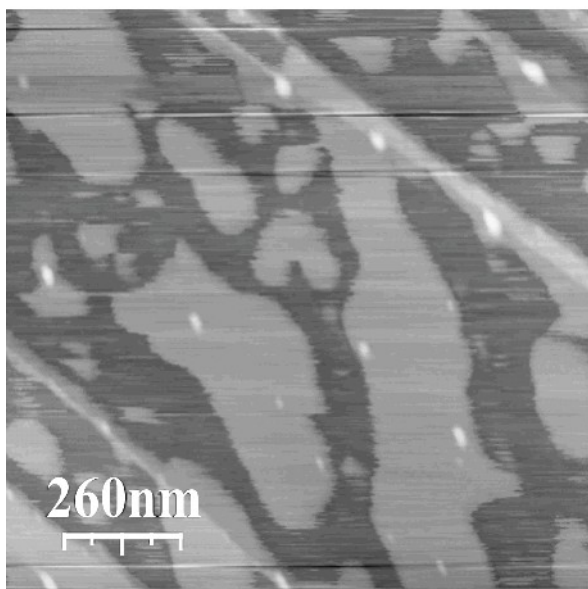
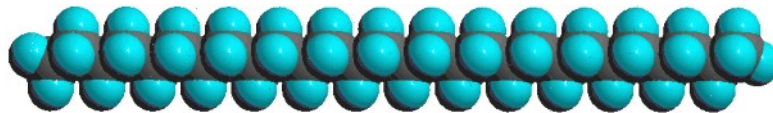


Abb. A1: AFM-Aufnahmen der Submonolagenbeschichtung von HOPG mit Octacosan aus Chloroform.

Bei Submonolagenbedeckung einer HOPG-Oberfläche mit Octacosan aus Chloroform oder Ethanol zeigen sich hauptsächlich entlang von Stufenkanten orientierte Inseln (Abb. A1), ohne langreichweitige Ordnung. Diese Inseln bestehen aus mindestens 4 Lagen parallel zur Oberfläche angeordneter Octacosanmoleküle. Diese Stapel sind stabil und können zerstörungsfrei mittels AFM abgebildet werden. Auf den Lagen erkennt man kleine Cluster. Erhöht

man die Molekülkonzentration auf der Oberfläche, so wachsen aus diesen Keimen Platelets. Die REM-Aufnahmen in Abb. A2 zeigen die Keime in einem weiteren Wachstumsstadium, wobei diese deutlich facettiert sind.

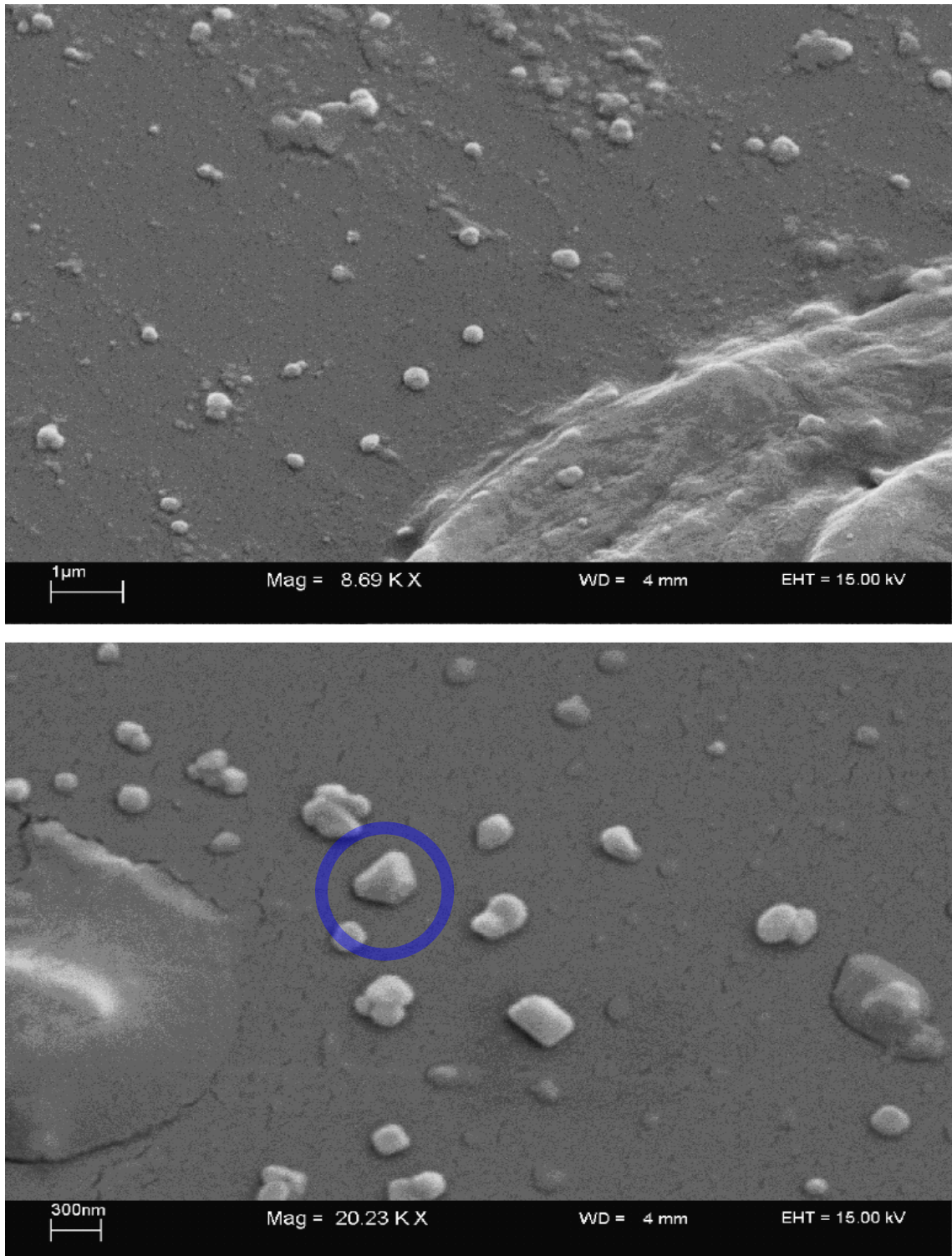


Abb. A2: REM-Aufnahmen einer Multilagen-Beschichtung von HOPG mit Octacosan.

Erhöht man die Konzentration des Alkans auf der HOPG-Oberfläche weiter, so entstehen zunächst Platelets, die entlang den Hauptsymmetrierichtungen der HOPG-Oberfläche solange weiterwachsen, bis es zur Koaleszenz der Strukturen kommt (Abb. A3).

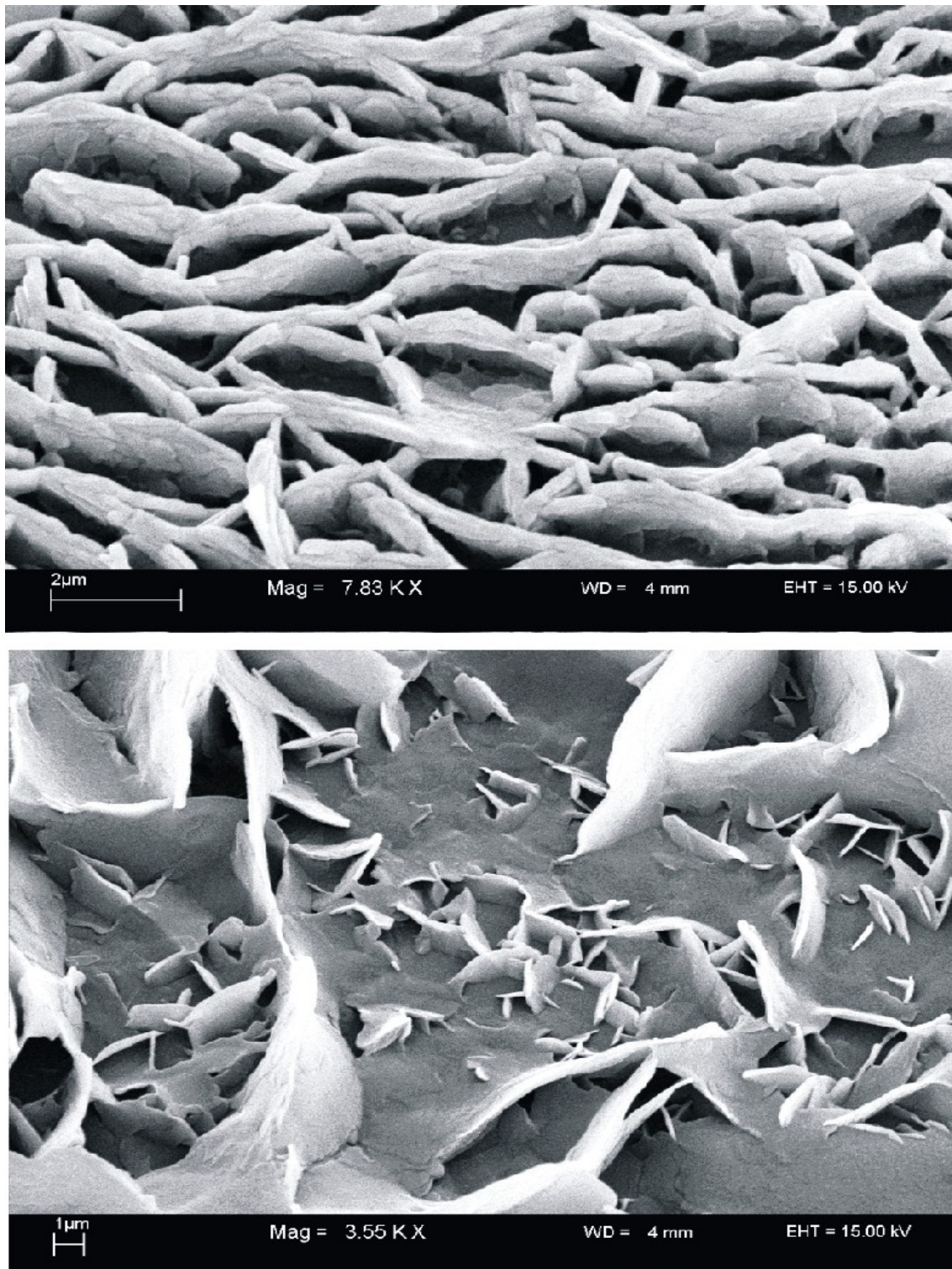


Abb. A3: REM-Aufnahmen der mit Octacosan beschichteten HOPG-Oberfläche.

A.2. *n*-Octacosansäure

Bei der *n*-Octacosansäure (oder Montansäure⁴⁷) handelt es sich um die in Wachsen vorkommende gesättigte höhere Fettsäure des Octacosans ($C_{27}H_{57}COOH$). Sie ist ebenfalls wie das Octacosan-1-ol ein Feststoff und in Wasser praktisch unlöslich. Der Schmelzbereich liegt zwischen 364 K-366 K. Die molare Masse beträgt 424,76 g/mol.

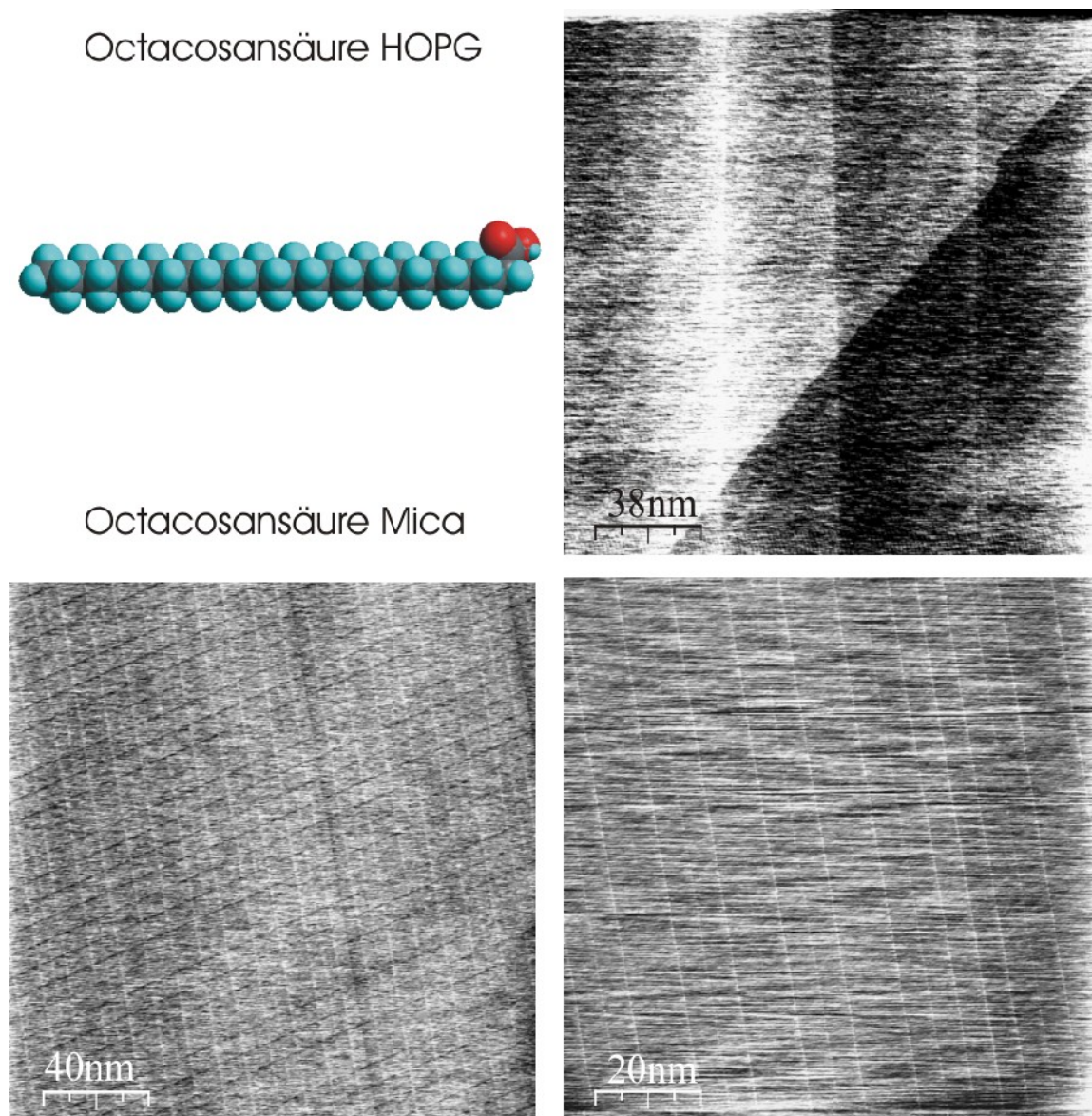


Abb. A4: Molekular aufgelöste AFM-Aufnahmen der Octacosansäure-Monolage auf HOPG und Mica. Die Stabilität der Monolage wird durch die starken Wasserstoffbrückenbindungen der Carboxyl-Gruppen bestimmt. Die Aufnahme rechts oben zeigt Octacosansäure auf einer HOPG-Oberfläche. Die beiden unteren Aufnahmen sind auf Mica entstanden und zeigen unterschiedliche Vergrößerungen.

Die hochaufgelösten AFM-Aufnahmen der Abb. A4 zeigen die Monolage von Octacosansäure auf HOPG und Mica. Sie wurden im LF- („lateral force“-) Modus aufgezeichnet. Die weißen Linien zeigen Koinzidenzen der alternierenden Kopf-Kopf- oder Schwanz-Schwanz-Berüh-

⁴⁷ Montansäure ist einer der Hauptbestandteile des Montanwachses, ein aus verschiedenen Braunkohlesorten extrahierbares natürliches Wachs, welches als Grundstoff für Bohnerwachse oder Schuhcremes dient.

rungsstellen, wobei die Reihen der Wasserstoffbrückenbindungen etwas heller dargestellt sind (Abb. A4 unten). Die Versuche der Abbildung einer Monolage unter Verwendung anderer Moleküle ohne Säurefunktion war auf allen verwendeten Substraten nicht erfolgreich. Die Stärke der intermolekularen Wechselwirkungen durch die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert die Dimere derart, dass die Auflösung von Koinzidenzlinien durch Lateralkraftmikroskopie möglich ist. Die Abb. A4 (oben rechts) zeigt die Anordnung der Moleküle entlang einer HOPG-Monostufe. Die Moleküle liegen mit den sauerstoffreichen Kopfgruppen an der Stufenkante an, wobei das Rückgrat orthogonal zu dieser orientiert ist. Die Wellen zeigen die Reihen der Wasserstoffbrückenbindung an, also liegen jeweils zwei Moleküle in einer Schwanz-Schwanz-Anordnung der aliphatischen Endgruppen zwischen zwei Wellenzügen. Auf Mica kann zusätzlich die oxidische Oberfläche die Wasserstoffbrückenbindung stabilisieren. Die zweidimensionale Anordnung der Moleküle auf der HOPG- und der Mica-Oberfläche ist „orthorhombisch“ (siehe Kapitel 5.1.4)

Die Abbildungen A5 bis Abb. A17 dokumentieren die Adsorption von Molekülen auf HOPG und Mica und zeigen die generellen Wachstumsmechanismen von Octacosansäure auf diesen Oberflächen. Beginnend bei gering konzentrierten Lösungen in Chloroform zeigt sich auf HOPG zunächst das Wachstum kleiner bimolekular hoher Inseln (Abb. A5). Die Moleküle sind senkrecht zur Oberfläche orientiert. Die weiteren Lagen bestehen wiederum aus zwei Molekülen. Die Kanten der Inseln sind in der Paraffin-Struktur orientiert und zeigen zunächst nicht die Symmetrieeigenschaften der Substratoberfläche. Neben den Inseln sind kleine Cluster mit 40 nm-80 nm Durchmesser koexistent. Die Inseln deuten eine metastabile Phase an und sind in Lösung gewachsen. Einige Minuten nach Verdunstung des Lösungsmittels lösen sich die kleinen Inseln auf, und an den recht stabilen Clustern kommt es zu Anlagerung der diffundierenden Moleküle. Von nun an bilden sich kleine Stäbchen, die entlang der Hauptsymmetrierichtungen des Substrates weiterwachsen. Ist viel Material auf der Oberfläche vorhanden, bilden sich sogar Platelets. Die Voraussetzung für die Bildung von Stäbchen ist die Reorientierung der Moleküle in eine zur Oberfläche parallele Anordnung. Dies bedeutet, dass innerhalb der Cluster die Moleküle schon in einer parallelen Anordnung vorliegen. Die Wachstumsgeschwindigkeiten der Inseln sind jedoch größer und in Lösung kommt es daher zunächst zur Ausbildung von zwei- bis vierlagigen Inseln. Das Weiterwachstum stagniert, nachdem das Lösungsmittel vollständig verdunstet ist. Vielmehr zerfallen nun die Inseln und es kommt zur Umorientierung des Molekülrückgrades. Die Moleküle diffundieren aus den Inseln hin zu den Clustern und können dort an einem energetisch günstigen Adsorptionsplatz adsorbieren. Die Diffusion über die Oberfläche wird wahrscheinlich als H-verbrücktes Dimer stattfinden, wie schon der doppelte Aufbau der Inseln zeigt.

Auf der Mica-Oberfläche zeigt sich in Analogie zur HOPG-Oberfläche ein ähnliches Bild (vergl. Abb. A5 mit A6). Die Oberfläche ist zunächst mit kleinen Inseln dekoriert, an die durch weitere Anlagerung von Molekülen dendritische Zweige anwachsen. Hier ist die Ausrichtung des Molekülrückgrades senkrecht zur Mica-Oberfläche und die Säuregruppe kann mit der oxidischen Mica-Oberfläche wechselwirken. Im Vergleich zur Adsorption von Octacosansäure auf der HOPG-Basalfäche erfährt hier die Inselstruktur eine Stabilisierung durch die Wechselwirkung zur Mica-Oberfläche und es kommt nach Verdunstung des Lösungsmittels nicht zu einem Abbau der auf HOPG metastabilen Inseln. Entsprechend dem DLA-Modell führt eine weitere Adsorption von Molekül(dimeren) zur Ausbildung von

dendritischen Strukturen, deren Stufenhöhen in etwa der Länge eines Säuredimers, etwa 8 nm, entsprechen.

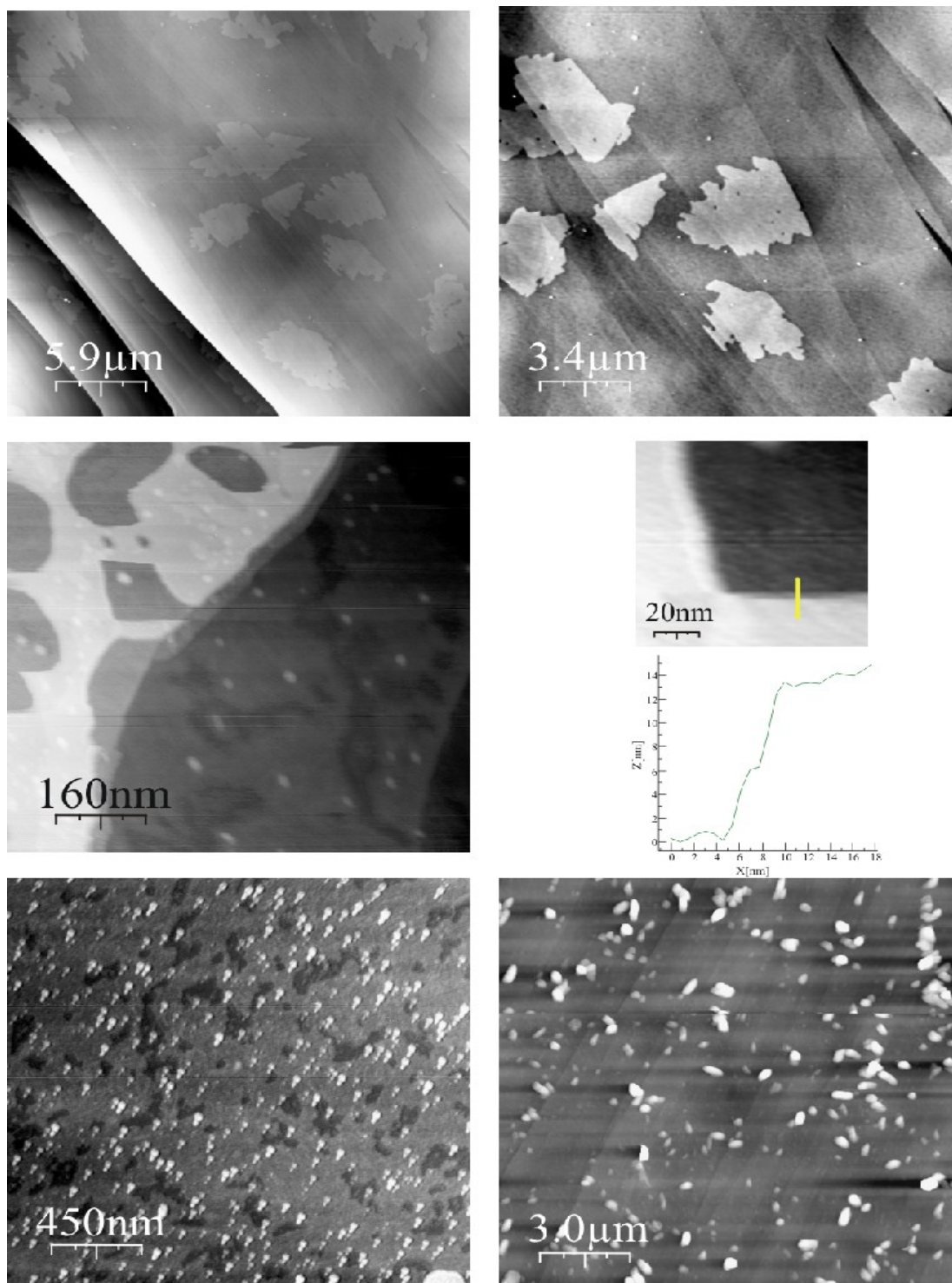


Abb. A5: Film- und Clusterbildung von Octacocansäure auf HOPG.

Zwischen den dendritischen Ästen kann man kurz nach Verdampfung des Lösungsmittels noch weitere Strukturtypen auf der Mica-Oberfläche identifizieren, die in Form und Gestalt kleinen Inseln ähneln (mittlere Reihe der Abb. A7).

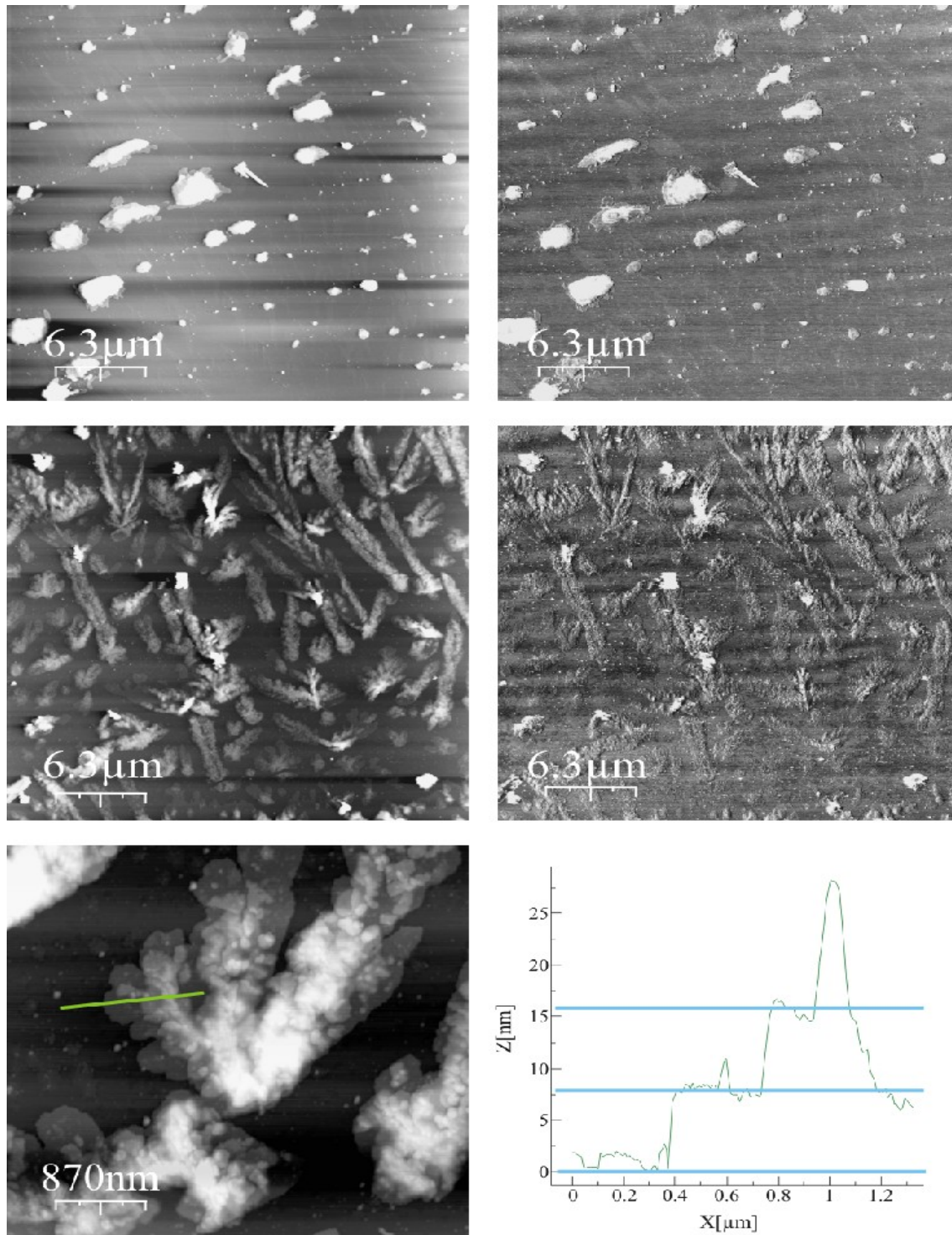


Abb. A6: Dendritisches Wachstum von Octacosansäure auf Mica.

Die kleineren Inseln besitzen einen Durchmesser von etwa 10 nm-20 nm, die größeren etwa 50 nm-80 nm und können bis zu 4 nm hoch werden. Da mit dem AFM hier nur die obere Hälfte der Cluster vermessen werden kann, da diese in einer dichtesten Packung vorliegen, entspricht die Gesamthöhe durchaus der Breite der Cluster. Die großen Cluster zeigen in der Mitte einen deutlichen Kontrastwechsel. Hierbei handelt es sich um geplatzte Micellen. Die restlichen Cluster können entsprechend auch als micellare Strukturen beschrieben

werden. Diese Micellen entstehen in Lösung und werden durch das Lösungsmittel stabilisiert. Langkettige aliphatische Carbonsäuren zeigen die Tendenz, entsprechend Amphiphilen oder Tensiden, Micellen in gering polaren Lösungsmitteln auszubilden, wobei die hydrophilen Kopfgruppen ins Innere der Micelle zeigen (apolare Lösungsmittel) oder wie bei der Verwendung von Chloroform nach außen gerichtet sind.

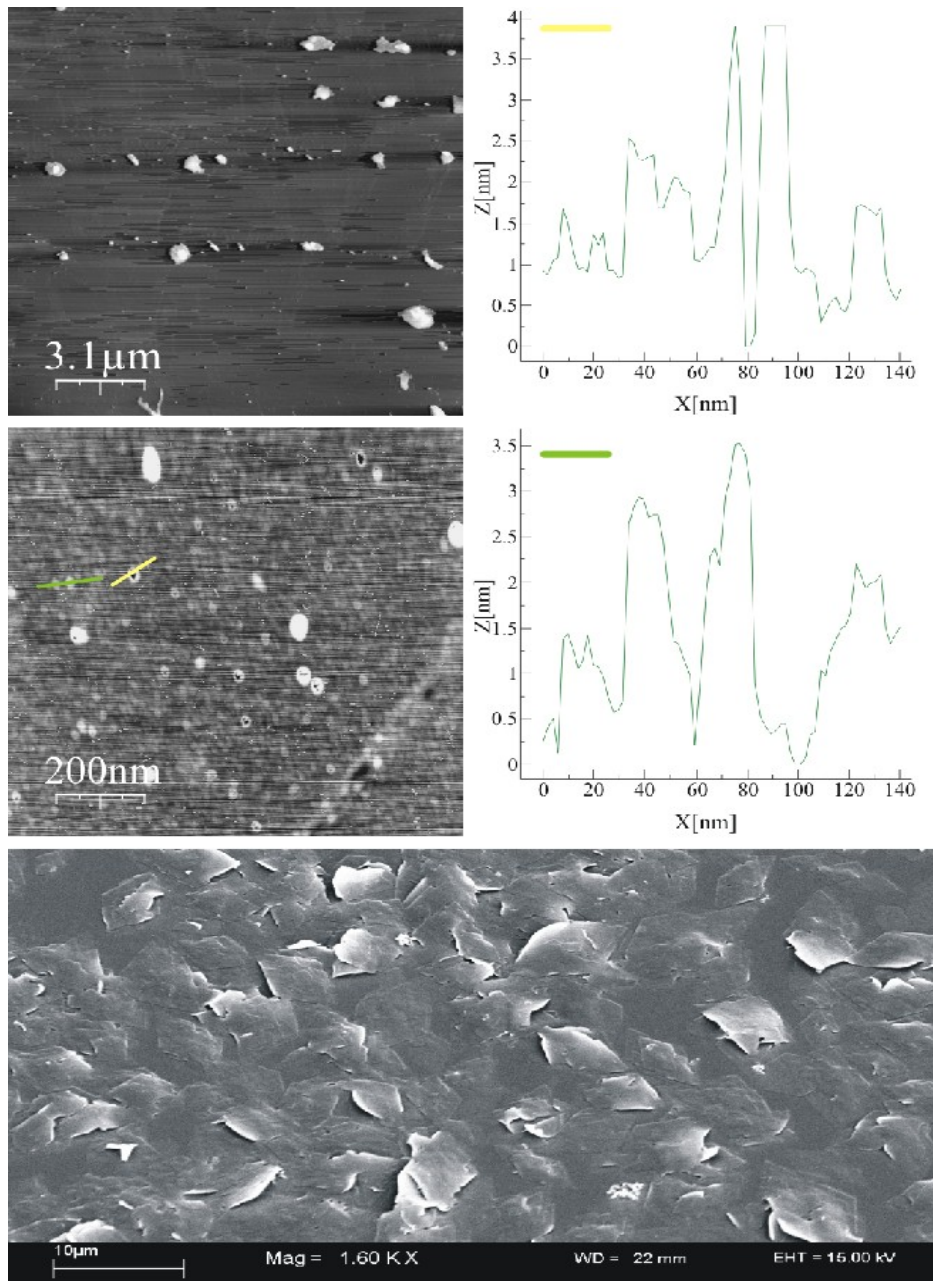


Abb. A7: Micellenbildung von Octacosansäure auf Mica.

Hierbei bietet die polare Mica-Oberfläche einen stabilisierenden Anker. Die Stabilität der Micellenlage kann noch erhöht werden, indem dichtest gepackte Filme entstehen, die zusätzlich durch eine Solvathülle von an den Micellen gebundenem Chloroform umgeben sind. Nachdem das Lösungsmittel vollständig verdampft ist, zerplatzen die Micellen und es entstehen, wie auch schon oft auf Mica beobachtet, klassische Paraffin-Strukturen.

A.3. *Triacontan-12-ol*

Triacontan-12-ol ist ein natürlich vorkommender, sekundärer Alkohol ($C_{30}H_{61}OH$) mit einer OH-Gruppe an C12-Position. Die molare Masse beträgt 438,5 g/mol. Triacontanol wird nachgewiesenermaßen zur Kontrolle des Pflanzenwachstums verwendet. Der Schmelzpunkt wird mit 359,5 K angegeben.

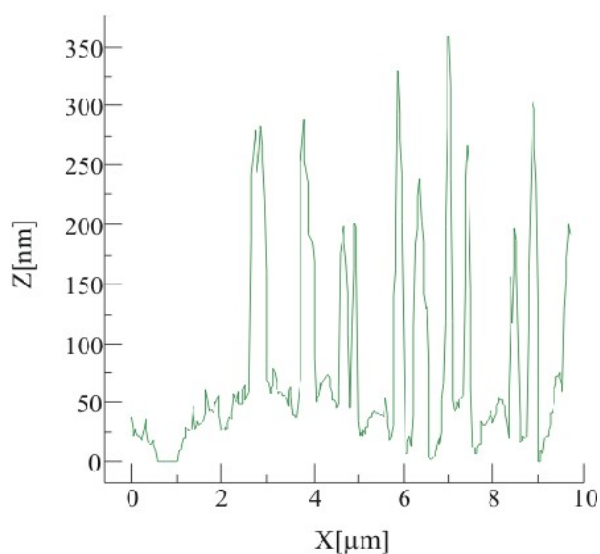
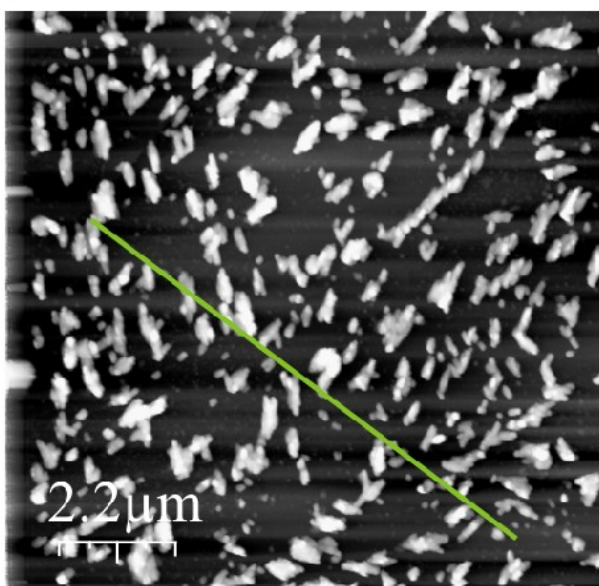
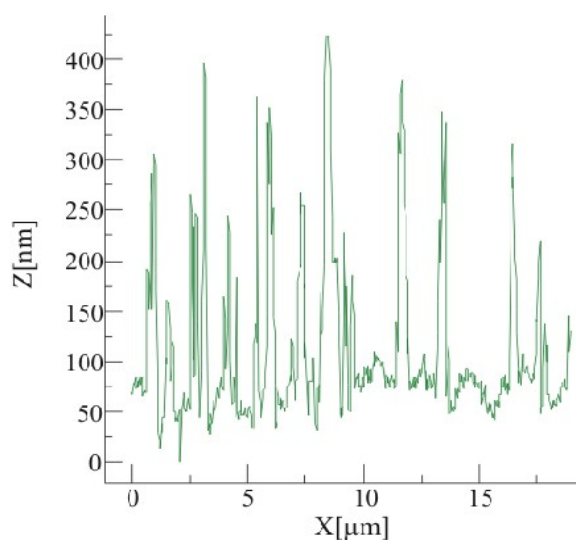
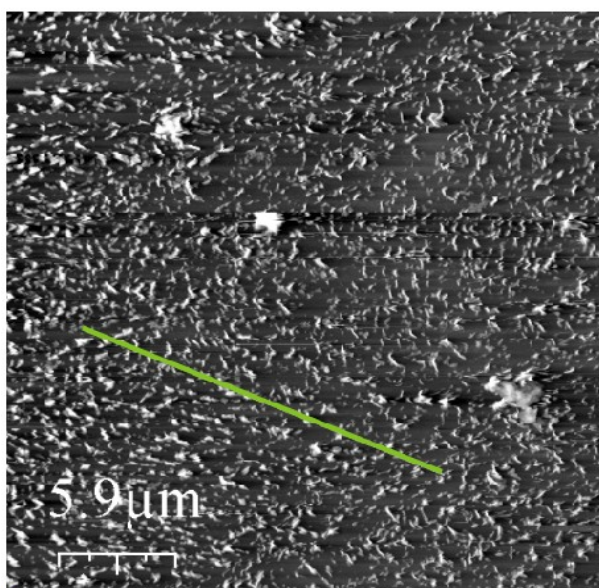


Abb. A8: AFM-Aufnahmen einer Triacontan-12-ol bedeckten HOPG-Oberfläche.

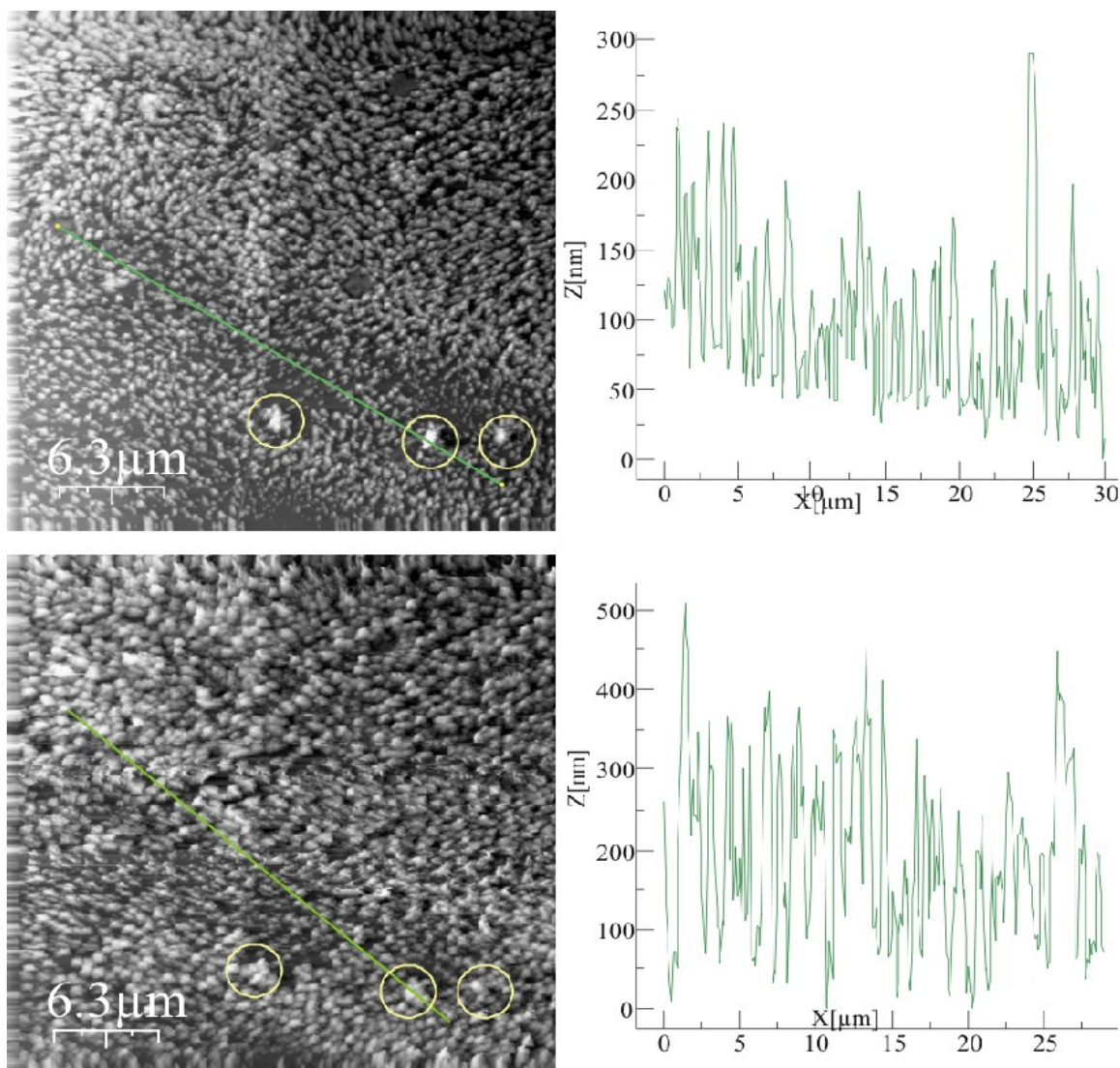


Abb. A9: AFM-Aufnahmen einer Triacontan-12-ol bedeckten HOPG-Oberfläche. Die Zeitpunkte der AFM-Messungen liegen etwa 4 Std. auseinander.

Als Resultat der Beschichtung einer HOPG-Oberfläche mit Triacontan-12-ol zeigen sich Plateletstrukturen (Abb. A8 und A9). Die Ausrichtung der Platelets spiegelt die Hauptsymmetrierichtungen des Substrats wider. An dieser Stelle dominieren die intermolekularen Wechselwirkungen der aliphatischen Reste gegenüber den Wechselwirkungen der Hydroxyl-Gruppen, und das Adsorptionsverhalten entspricht dem des Octacosan-1-ols. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels Chloroform (Abb. A8) kann man mehrere Stunden lang Reifungsprozesse beobachten. Die Platelets wachsen um einige hundert nm in die Höhe (Abb. A9). Nach bis zu 14 Std. scheinen die Reifungsprozesse beendet und die nun zu beobachtenden Strukturen sind die energetisch favorisierte Form der Paraffinkristalle, die sich aus dem Minimum der totalen Oberflächenenergie für ein gegebenes Volumen ableiten lassen. Die HOPG-Oberfläche ist nun mit großen, mehrere μm großen Platelets bedeckt (Abb. A10). Die Platelets sind durch inhomogen gewachsene Kristallfacetten gekennzeichnet. Diese Strukturierungen konnten anhand der Untersuchungen von Octacosan-1-ol in Chloroform auf HOPG aufgeklärt werden. Nicht nur lokale Übersättigungen und die dadurch bedingten Wachstumsgeschwindigkeiten bestimmen den Habitus, sondern im Besonderen

die Adsorption von Molekülen an bereits auskristallisierten Platelets *nach* dem Verdampfen des Lösungsmittels. Die Kristalle der in Lösung gewachsenen Platelets entsprechen in Perfektion den klassischen Paraffinstrukturen. Durch Diffusion solvatisierter Moleküle an die Facetten der schnellen Wachstumsrichtung und dortiger irreversibler Adsorption entstehen diese scheinbar irregulären Strukturen (Detaildarstellung in Abb. A11).

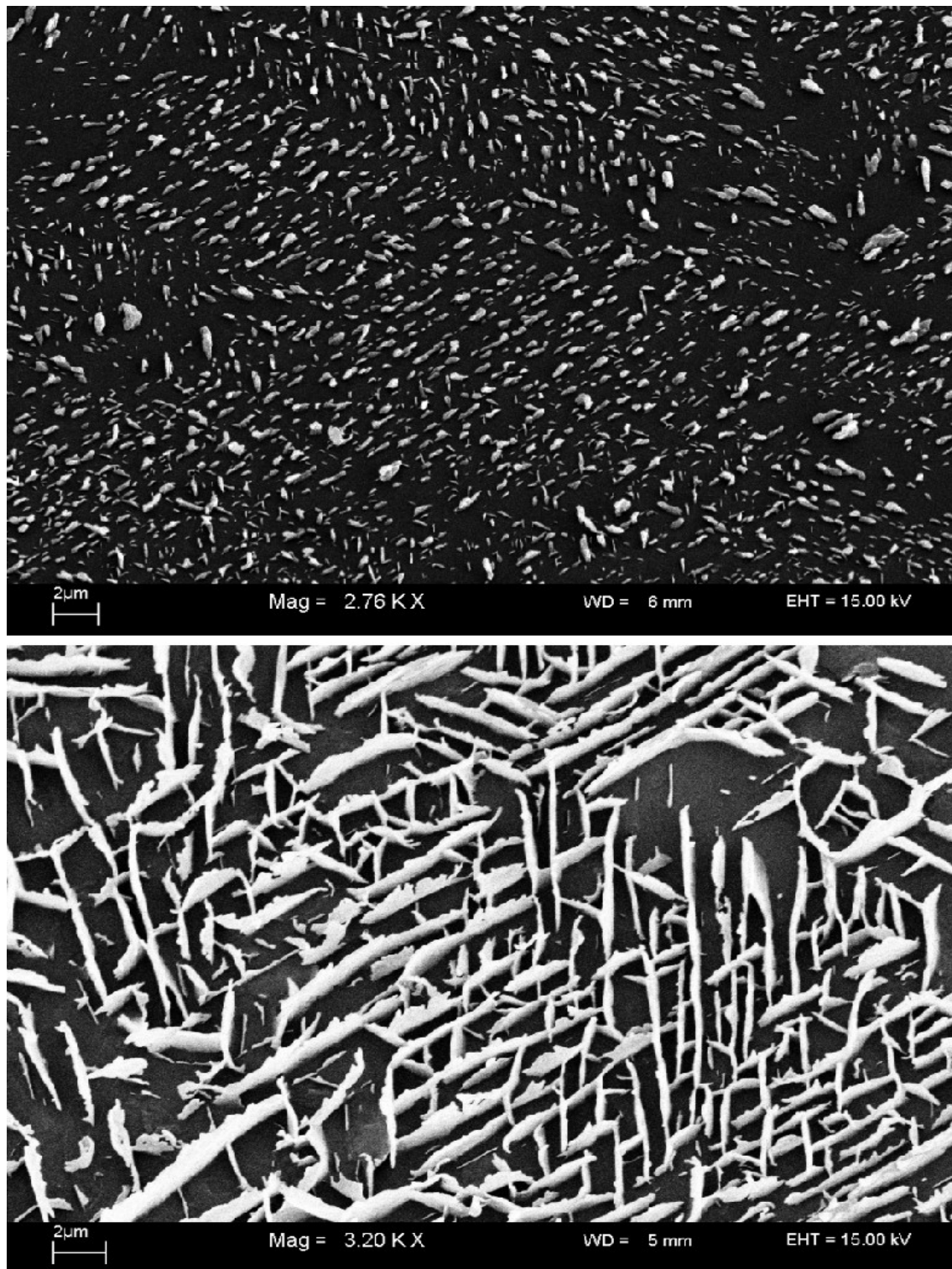


Abb. A10: REM-Aufnahmen einer mit Triacontan-12-ol bedeckten HOPG-Oberfläche.

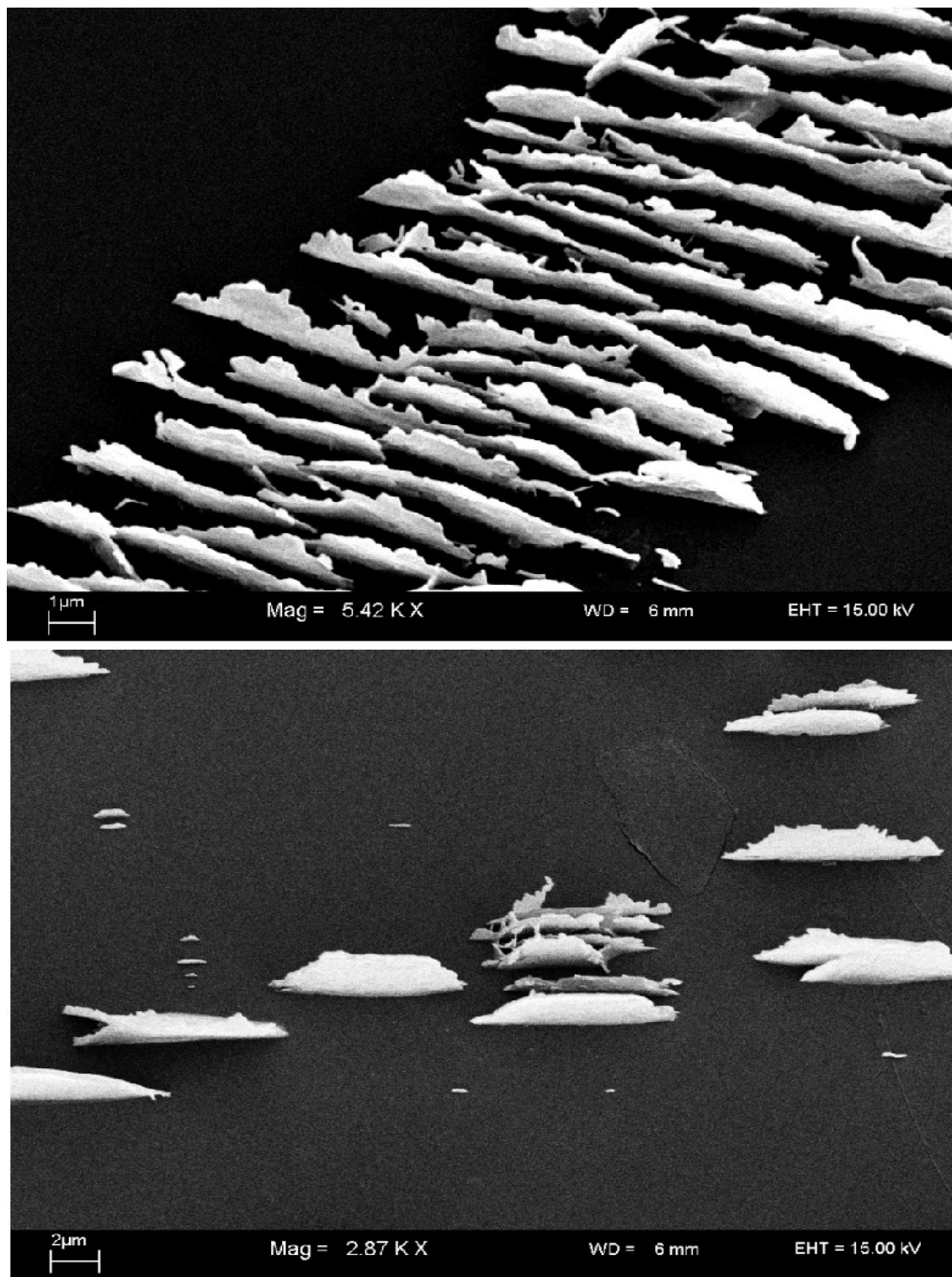


Abb. A11: REM-Aufnahmen einer mit Triacontan-12-ol bedeckten HOPG-Oberfläche.

Durch Verwendung von Lösungsmitteln mit geringerem Dampfdruck als dem des Chloroforms kann ein Wachstum unter quasi Gleichgewichtsbedingungen in Lösung stattfinden. Entsprechende perfekte Triacontan-12-ol Kristalle auf HOPG sind in Abb. A12 abgebildet.

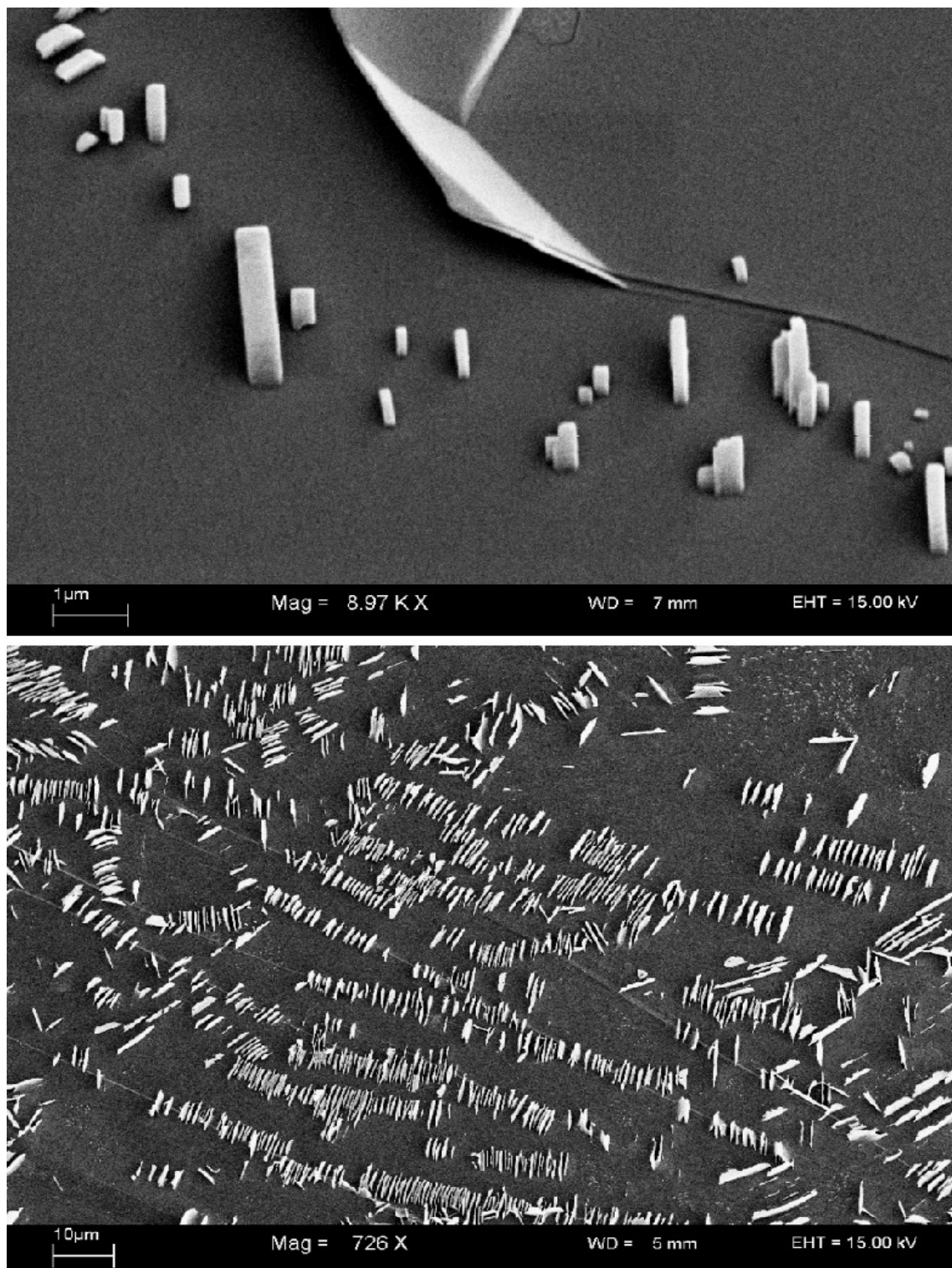


Abb. A12: REM-Aufnahmen einer mit Triacontan-12-ol bedeckten HOPG-Oberfläche aus Ethanol.

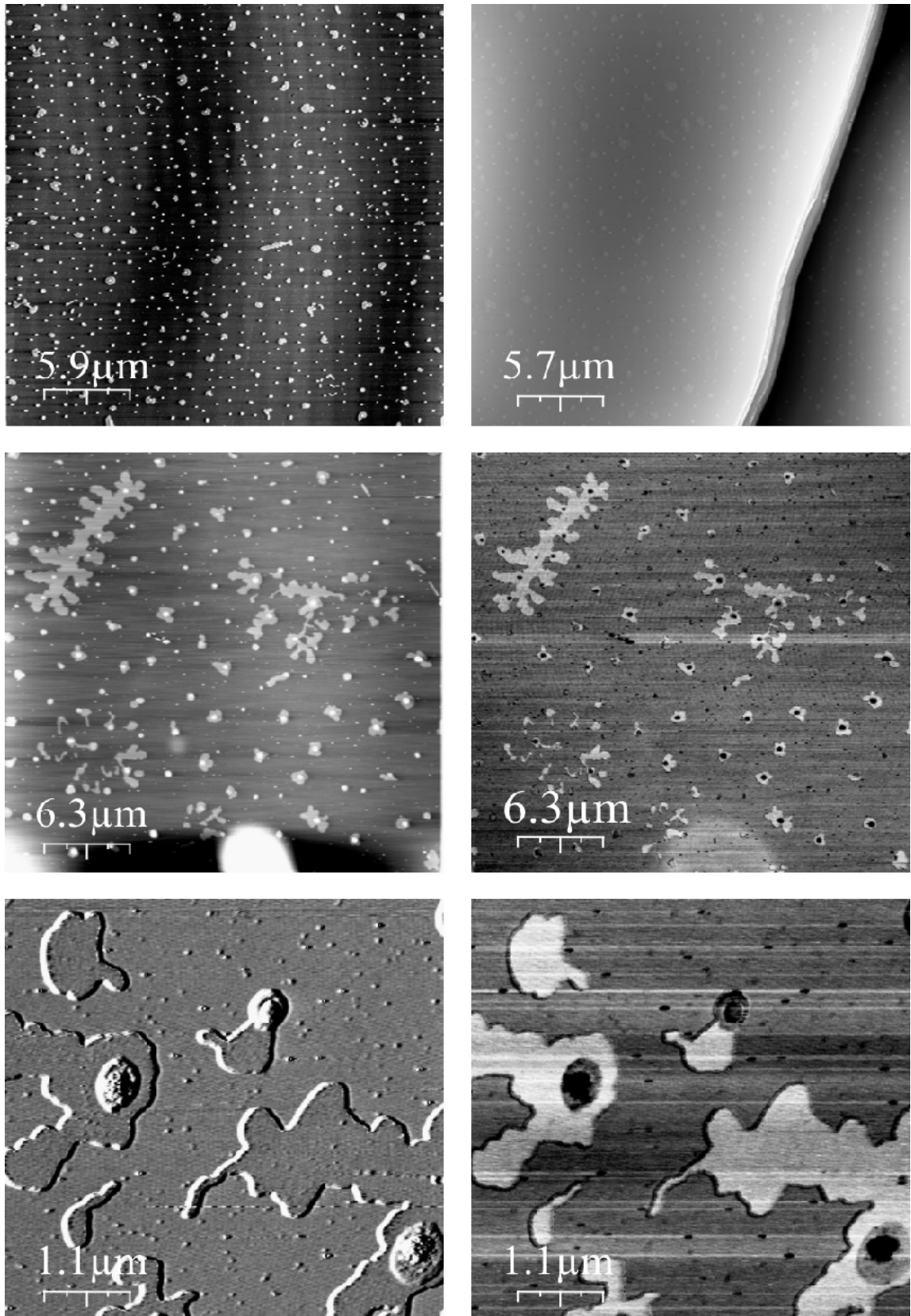


Abb. A13: AFM-Aufnahmen einer mit Triacontan-12-ol bedeckten Mica-Oberfläche.

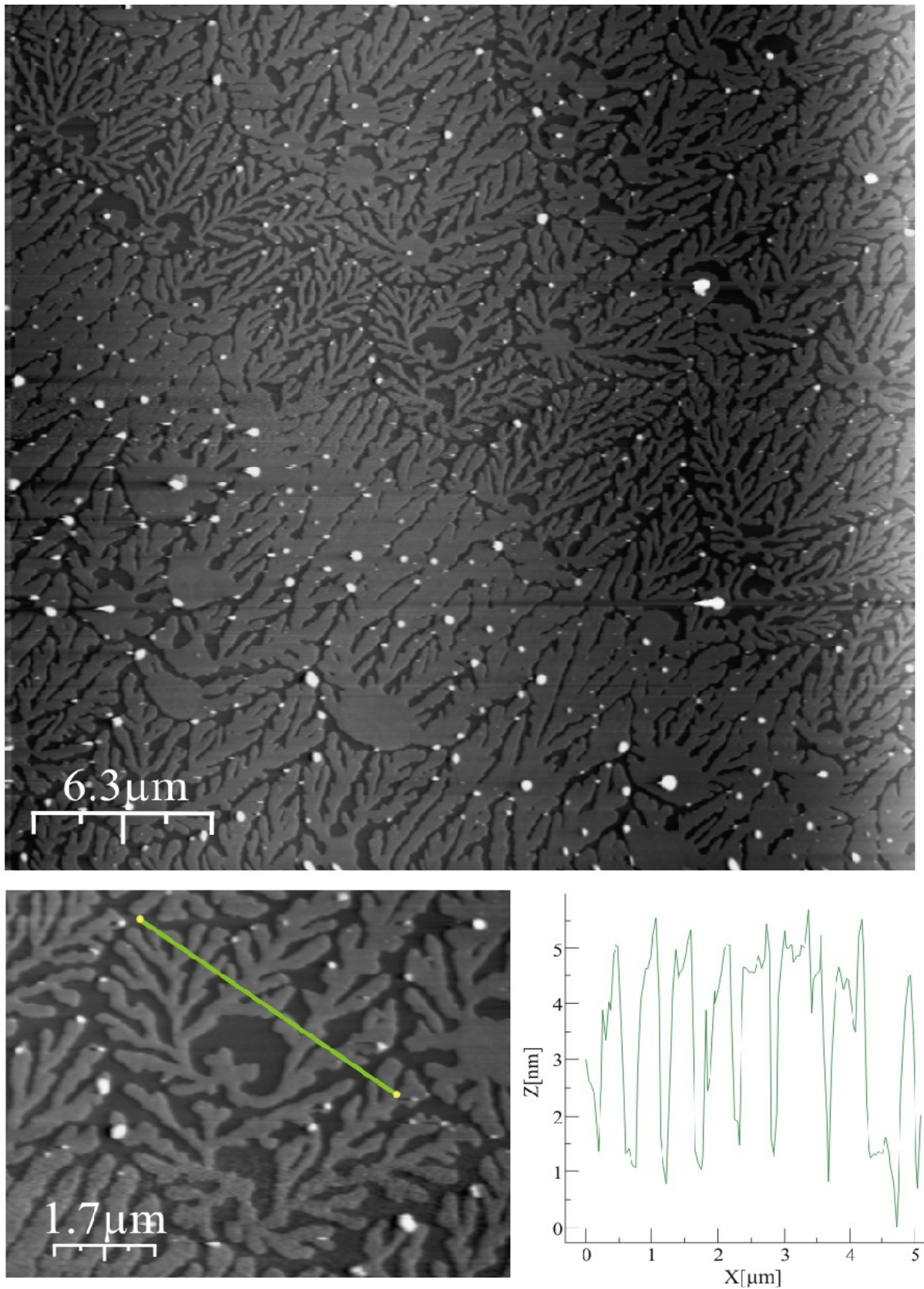


Abb. A14: AFM-Aufnahmen einer mit Triacontan-12-ol bedeckten Mica-Oberfläche.

Erfolgt die Beschichtung einer Mica-Oberfläche ($\Theta < ML$) aus Chloroform mit Triacontan-12-ol, so kommt es zum Wachstum von Dendriten. Die Dendriten bestehen aus senkrecht auf der Oberfläche angeordneten Molekülen (siehe Abb. A14 Höhenprofil). Die Keime der dendritischen Strukturen sind, in Analogie zur Octacosansäure, kleine 40-500nm große Cluster, die als erste aber metastabile Struktur auf der Oberfläche entstehen. Kann eine kritische Größe nicht überschritten werden, so ist das weitere Wachstum gehemmt, da die Oberflächenenergie, also die Energie der offenen Bindungen/Valenzen pro Flächeneinheit im Bezug zum Keimvolumen, eine Stabilisierung des Wachstums neuer Lagen nicht erlaubt. Vielmehr zerfallen diese Keime in Abwesenheit des Lösungsmittels und das freiwerdende Material diffundiert an bereits vorhandene Äste, 3D-Strukturen zerfallen zugunsten von 2D-Filmen. Von den Clustern diffundieren die Moleküle an die wachsenden Äste der Dendriten, die wiederum in Richtung der Cluster zeigen (Abb. A14 Vergrößerung unten links).

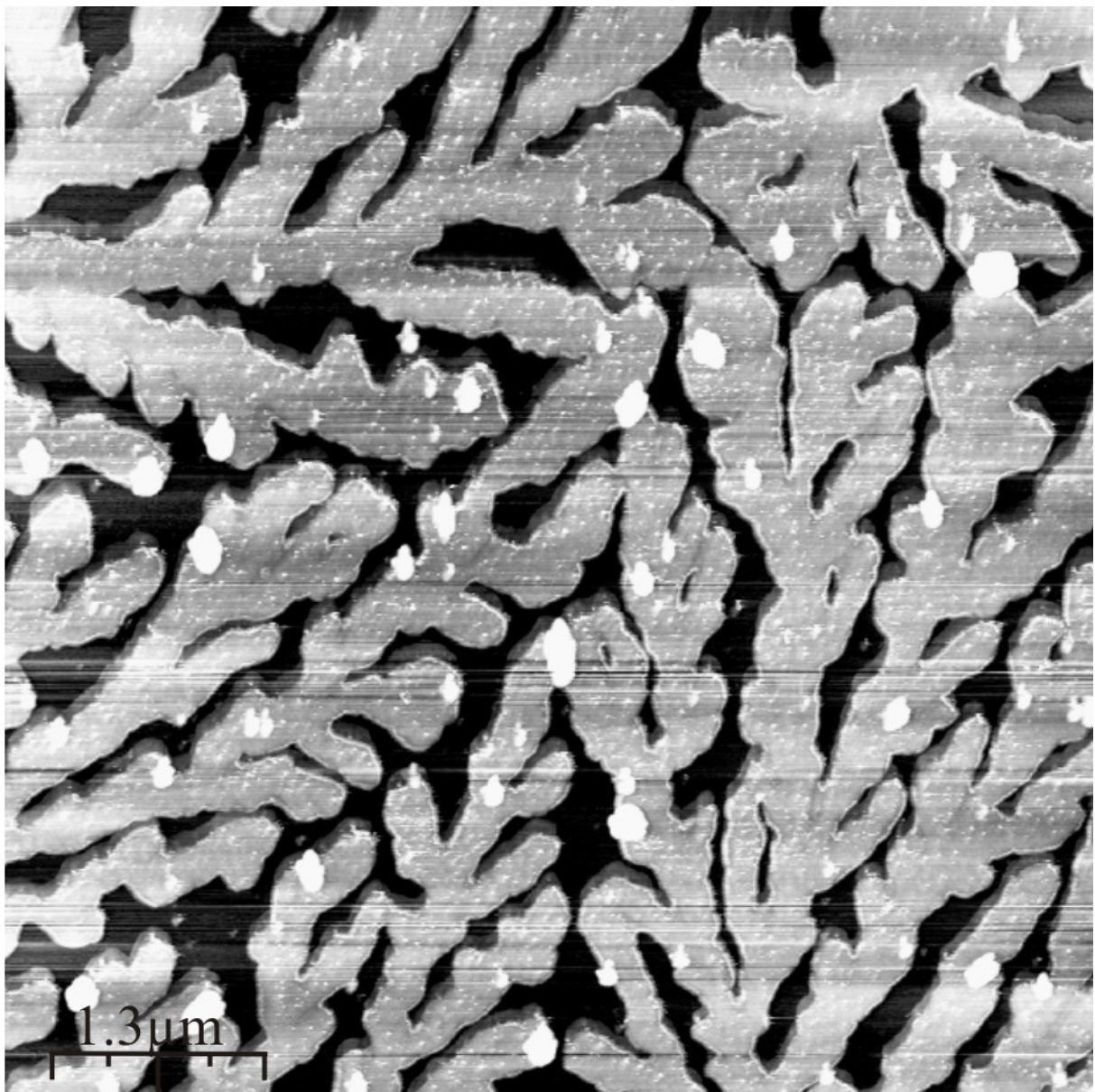


Abb. A15: AFM-Aufnahmen fraktaler Strukturen von Triacontan-12-ol auf Mica. Die Präparation erfolgte aus Chloroform.

In-situ AFM-Messungen zeigen die Entstehung der Dendriten in Lösung (Abb. A15). Moleküle, die aus Lösung auf die Oberfläche der dendritischen Äste treffen, finden dort keinen energetisch günstigen Adsorptionsplatz. Die Moleküle diffundieren über die Oberfläche der Dendriten als Einzelmoleküle oder auch als kleine Molekülgruppen, bis sie an eine Stufenkante treffen. Erstaunlicherweise kann im Fall des Triacontan-12-ol beobachtet werden, dass die Moleküle über den Inselrand diffundieren, ganz im Gegensatz zum Octacosan-1-ol oder der Octacosansäure, und an der Stufenkante eines dendritischen Zweiges adsorbieren können. So entstehen nach und nach geschlossene monomolekular hohe Filme, wie es in Abb. A14 zu sehen ist, und keine terrassierten Hügel.

A.4. Palmiton

Palmiton (Hentriacontan-16-on, $C_{31}H_{62}O$) ist das Keton des Hentriacontans. Es ist bei Raumtemperatur ein weißer Feststoff mit der Molmasse 436,85 g/mol. Der Schmelzbereich wird mit 351,9-352,3 K angegeben. Exemplarisch wird das Wachstum von Palmiton auf HOPG vorgestellt (Abb. A16 und A17).

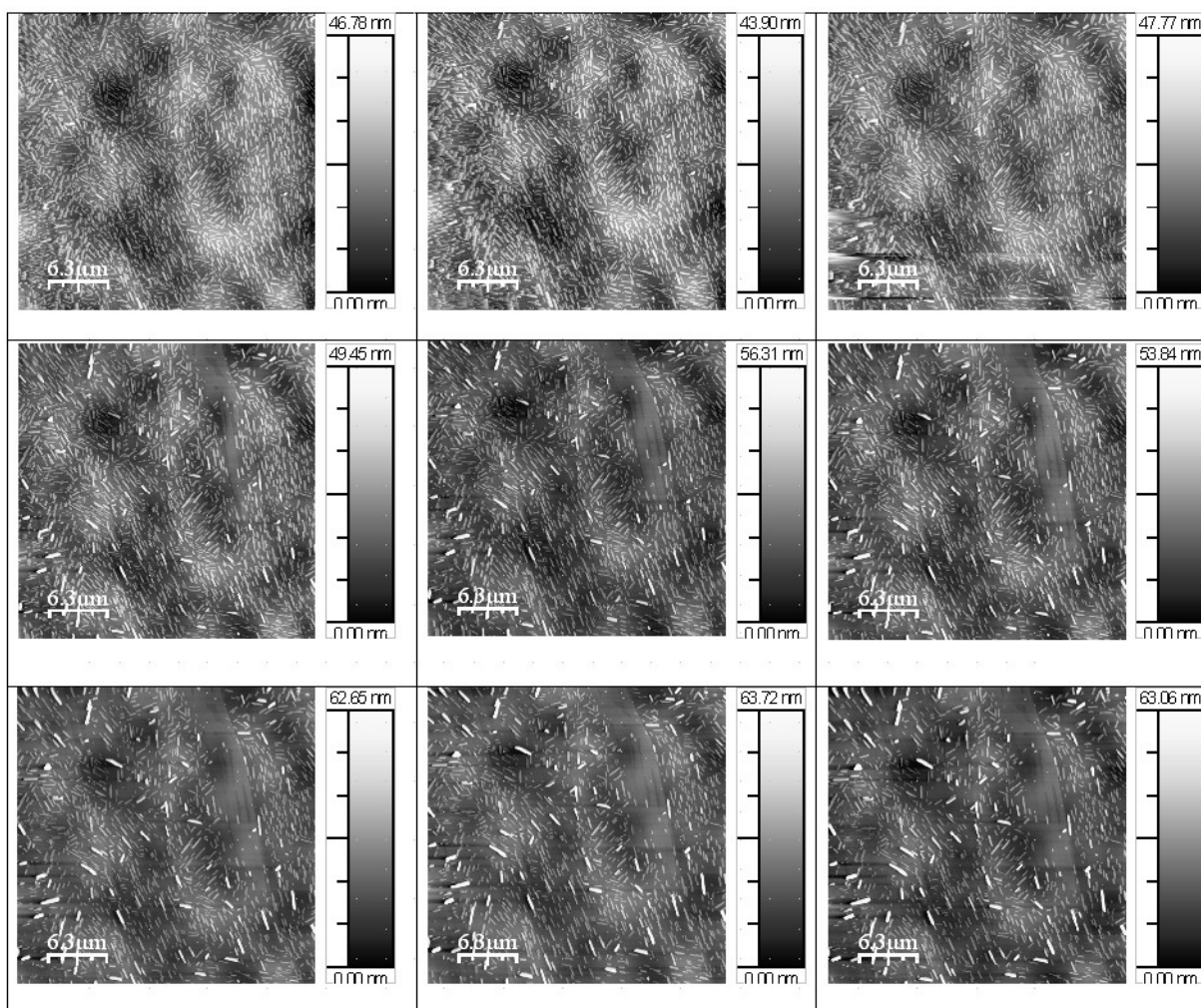


Abbildung A16: AFM-Aufnahmen der Wachstumsserie von Palmiton auf HOPG aus Chloroform. $t = 300$ Min.

Palmiton adsorbiert auf HOPG entlang dessen Hauptsymmetrie-Richtungen. Dies kann anhand der Orientierung der Kristallite auf der Oberfläche festgestellt werden. Daneben wird die Bildung von vielen metastabilen Keimen beobachtet, deren Anzahl mit der Zeit kleiner wird zugunsten des Keimwachstums, die aus dem metastabilen Stadium durch Adsorption weiterer Moleküle stabilisiert werden (Ostwald-Reifung). Nach etwa 300 Minuten resultieren etwa 60 nm hohe Platelets. Diese Strukturen stellten im weiteren Verlauf der Untersuchungen die stabile Phase dar. Ebenfalls, wie schon beobachtet, sind auch in diesem Beispiel Lagen von Palmiton-Molekülen auf dem Substrat zu erkennen.

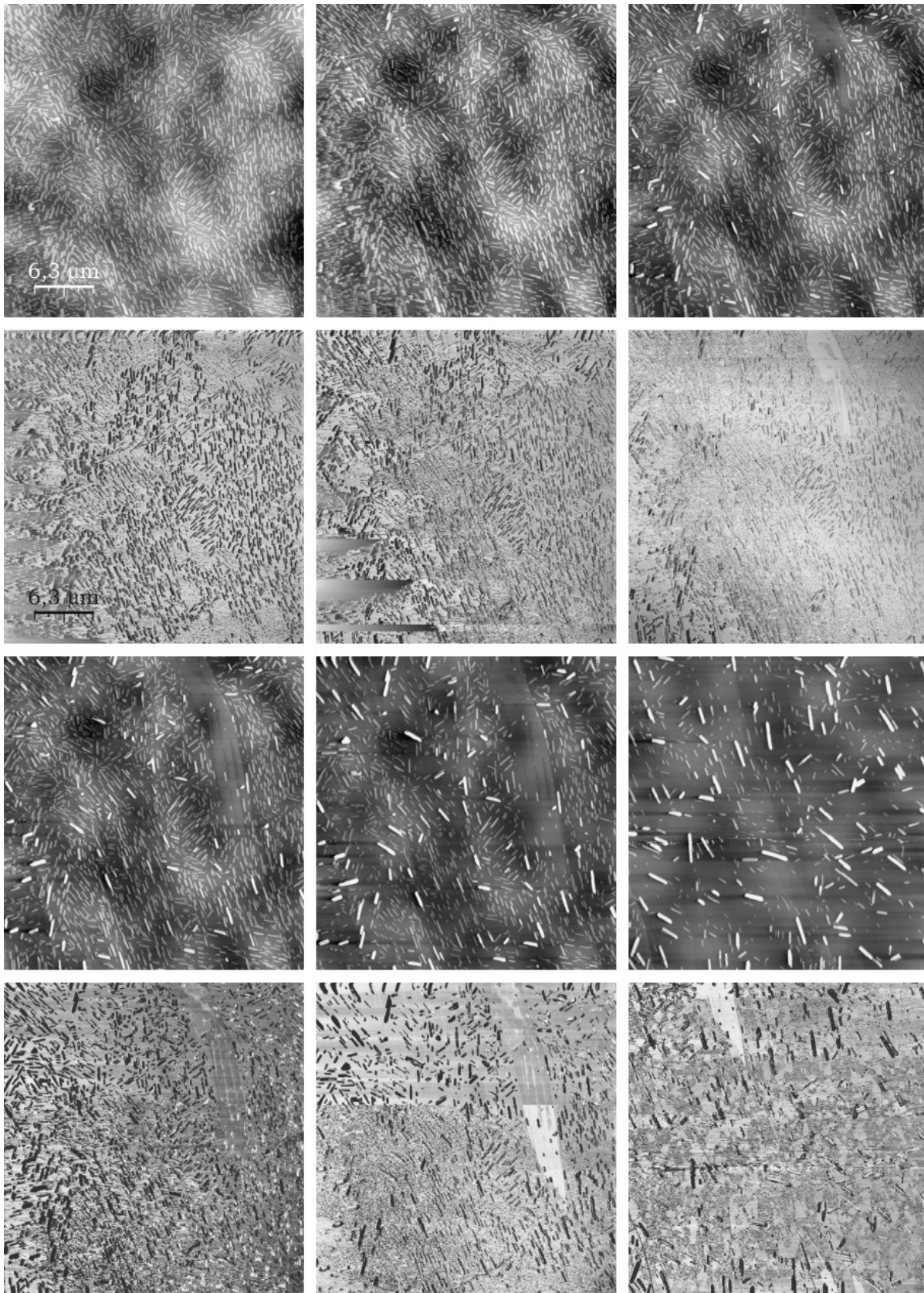


Abb. A17: AFM-Topographie- und Phasendaten des Reifungsprozesses von Palmiton auf HOPG aus Chloroform.

Literaturverzeichnis

- [ABB73]: E. Abbe, *Beiträge zu Theorie des Mikroskops und der mikroskopischen Wahrnehmung*, *Arch. Mikrosk. Anat.*, 413-468, (1873).
- [ADA95]: E. Adachi, A.S. Dimitrov, K. Nagayama, *Langmuir*, 11, 1057, (1995).
- [AKA89]: Y. Akama, E. Nishimura, A. Sakai, N. Sano, T. Sakurai, *J. Phys. Colloques*, 50, C8-211-C8-216, (1989).
- [ALB91]: T.R. Albrecht, P. Gruttner, D. Horne, D. Rugar, *J. Appl. Phys.*, 69, 1646, (1991).
- [AMA94]: J.G. Amar, F. Family, *Phys. Rev. B, Vol. 50, No. 12*, 8781-8797, (1994).
- [AMA95]: J.G. Amar, F. Family, *Phys. Rev. Lett., Vol. 74, No. 11*, 2066-2069, (1995).
- [AME55]: S. Amelinckx, *Acta. Cryst.*, 9, 217-224, (1956).
- [AND53]: N.G. Anderson, I.M. Dawson, *Proc. Roy. Soc. A*, 218, 255ff, (1953).
- [AQU77]: D. Aquilano, *J. Cryst. Growth*, 37, 215ff, (1977).
- [ARI64]: H. Aritmo, *J. Polym. Sci. Part A*, 2, 2823, (1964).
- [AVE67]: R. Aveyard, *Trans. Faraday Soc.*, 63, 2778, (1967).
- [AWA61]: H. Awaya, *Nippon Kagaku Zasshi*, 82, 1575ff, (1961).
- [BAE87]: D.C. Basset, *Crit. Rev. Sol. State Mat. Sci.*, 12, 97, (1987).
- [BAG03]: H. Bargel, W. Barthlott, K. Koch, L. Schreiber, C. Neinhuis, *Plant cuticles: multifunctional interfaces between plant and environment*, Academic Press, London, 171-187, (2003).
- [BAR96]: W. Barthlott, C. Neinhuis, R. Jetter, T. Bourauel, M. Riederer, *Flora*, 191, 169-174, (1996).
- [BAR98]: W. Barthlott, C. Neinhuis, D. Cutler, F. Ditsch, I. Meusel, I. Theisen, *Botanical Journal of the Linnean Society*, 126, 237-260, (1998).
- [BAS92]: D.R. Baselt, J.D. Baldeschwieler, *Vac. Sci. Technol. B*, 10(5), 2316-2322, (1992).
- [BAT85]: H. Batzer, *Polymere Werkstoffe, Band I, Chemie und Physik*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, (1985).
- [BAT85b]: H. Batzer, *Polymere Werkstoffe, Band III, Technologie 2*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, (1985).
- [BAT91]: R.C. Barrett, C.F. Quate, *J. Appl. Phys.*, 70, 2725-2733, (1991).
- [BAU58]: E. Bauer, *Zeitschrift für Kristallographie*, 110, 372ff, (1958).
- [BAU58a]: E. Bauer, *Zeitschrift für Kristallographie*, 110, 395ff, (1958).
- [BAY]: <http://www.bayermaterialsscience.de>
- [BIN61]: R.C. Binning, R.J. Lee, J.F. Jennings, E. C. Martin, *Industrial and Engineering Chemistry*, 53 (1), 45-50, (1961).
- [BIN82]: G. Binnig, H. Rohrer, *Phys. Rev. Lett.*, 49, 57-61, (1982).
- [BIN86]: G. Binnig, C.F. Quate, Ch. Gerber, *Phys. Rev. Lett.*, 56, 930-933, (1986).

- [BIN87]: G. Binnig, H. Rohrer, *Angewandte Chemie*, 99, 622-631, (1987).
- [BOL93]: D.A. Bonnell, *Scanning Tunneling Microscopy, Theory, Techniques and Applications*, VCH, New York, (1993).
- [BON66]: A. Bonart, *Makromol. Chem.*, 92, 149, (1966).
- [BOR97]: W. Borchert-Ott, *Kristallographie: Eine Einführung für Naturwissenschaftler*, Springer, Berlin, (1997).
- [BRE57]: E.M. Breshchenko, *Khimiya Technol. Topl. Masel*, 9, 32, (1957).
- [BRH91]: N.A. Burnham, R.J. Colton, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 9, 2548-2556, (1991).
- [BRH93]: N.A. Burnham und R.J. Colton, *Scanning tunneling microscopy and spectroscopy, Force Microscopy*, VCH, (1993).
- [BUC92]: S. Buchholz, J.P. Rabe, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, Vol. 31, No.2, 189-191, (1992).
- [BUR51]: W.K. Burton, N. Cabrera, F.C. Frank, *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A*, 243, 299, (1951).
- [BUR92]: N.A. Burnham, R.J. Colton, H.M. Pollock, *Phys. Rev. Lett.*, Vol.69, No.1, 144-147, (1992).
- [BUR06]: Dr. Burghard J. Schmitt, *Polymerlegierungen – Struktur, Morphologie, Eigenschaften, Angewandte Chemie*, Volume 91, Issue 4, pages 286–309, (1979).
- [BUT91]: H.-J. Butt, *Biophys. J.*, 777-785, (1991).
- [CAY97]: C.L. Claypool, F.F. Faglioni, W.A. Goddard III, H.B. Gray, N.S. Lewis, R.A. Marcus, *J. Phys. Chem. B*, 101, 5978-5995, (1997).
- [CER87]: L. Cervinka, E.W. Fischer, K. Hahn, B.Z. Jiang, G.P. Hellman, K.-J. Kuhn, *Polymer*, 28, 1287, (1987).
- [CER91]: L. Cervinka, E.W. Fischer, M. Dettenmaier, *Polymer*, 32, 12, (1991).
- [CHX02]: X. Chen, C.J. Roberts, M.C. Zhang, S.J.B. Tendler, *Surf. Sci.*, 519, L593-L598, (2002).
- [CHY05]: Y.J. Chen, R.G. Zhao, W.S. Yang, *Acta Physica Sinica*, Vol. 54, No. 1, 284-290, (2005).
- [CHY92]: Y.L. Chen, S. Chen, Frank C. Israelachvili, *J. coll. int. sci.*, 153(1), 244-264, (1992).
- [CIN93]: S. Cincotti, J.P. Rabe, *Appl. Phys. Lett.*, Vol 62, No. 26, 3531-3533, (1993).
- [CIR90]: S. Ciraci, A. Baratoff, I.P. Batra, *Phys. Rev. B*, 41, 2763, (1990).
- [CLA51]: E.W. Clarke, *Ind. Eng. Chem.*, 43, 2526-2535, (1951).
- [CLE98]: J.P. Cleveland, B. Anczykowski, A.E. Schmid, V. Elings, *Appl. Phys. Lett.*, 72, 2613-2615, (1998).
- [COE03]: H. Cölfen, S. Mann, *Angew. Chem.*, 115, Issue 21, 2452-2468, (2003).
- [COL93]: J. Colchero, Dissertation, *Reibungskraftmikroskopie*, Konstanz, (1993).
- [COM62]: M. Compostella, A. Coen, F. Bertinotti, *Angew. Chem.*, 74, 618ff, (1962).
- [COR82]: P. Corradini, R. Napolitano, R. Oliva, V. Petraccone, B. Pirozzi, B. Guerra, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, 3, 753, (1982).
- [COU54]: C. A. Coulson, U. Danielsson, *Ark. Fys.*, Vol.8, Nr. 5, 239-244, (1954).
- [CRA84]: A. Craievich, I. Dinicolo, J. Doucet, *Phys. Rev. B*, 30, 4782, (1984).

- [CRA85]: A. Craievich, J. Doucet, and I. Denicolo, *Phys. Rev. B*, 32, 4164, (1985).
- [CUR67]: G. Curthoys, P.A. Elkington, *J. phys. Chem.*, 71, 1483, (1967).
- [CYR96]: D.M. Cyr, B. Venkataraman, G.W. Flynn, *J. Phys. Chem.*, Vol,100, No. 32, 13758, (1996).
- [CYR96a]: Donna M. Cyr, Bhawani Venkatamaran, George W. Flynn, *Chem. Mater.*, 8, 1600-1615, (1996).
- [DAS96]: S. Dasgupta, W.B. Hammond, W.A. Goddard, *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 12291-12301, (1996).
- [DAV65]: E. Davidson, J.J. Kipling, *Symposium on Colloid and Surface Chemistry in the Petroleum Industry, sponsored by the Division of Petroleum Chemistry, A.C.S., Atlantic City, N.J. , U.S.A., (1965).*
- [DBY71]: A. de Bary, *Botanische Zeitschrift*, 29, 128-139, 145-154, 605-619, (1871).
- [DEE00]: R.D. Deegan, *Phys. Rev. E*, 61, 475, (2000).
- [DEE00a]: R.D. Deegan et al., *Phys. Rev. E*, 62, 756, (2000).
- [DEE97]: R.D. Deegan et al., *Nature (London)*, 389, 827, (1997).
- [DEJ41]: B.V. Derjaguin, L.D. Landau, *Acta Physicochim.*, 14, 633-662, (1941).
- [DEN83]: I. Denicolo, J. Ducet, A. Craievich., *J. Chem. Phys.*, 78, 1465, (1983).
- [DER84]: C. DeRosa, G. Guerra, R. Napolitano, V. Petraccone, B. Pirozzi, *Eur. Polym.*, 20, 937, (1984).
- [DES04]: G.R. Desiraju, *Encyclopedia of Supramolecular Chemistry*, Marcel Dekker Inc., New York, 658-665, (2004).
- [DOR83]: D.L. Dorset, W.A. Pangborn, A.J. Hancock, *J. of Biochem. Biophys. Meth.*, 8, 29-40, (1983).
- [DOR84]: D. L. Dorset, B. Moss, J. C. Wittmann, B. Lotz, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 81, 1913, (1984).
- [DOR91]: D. L. Dorset, H.L. Hu, J. Jager, *Acta Crystallogr. A*, 47, 543, (1991).
- [DOR99]: D.L. Dorset, R.G. Snyder, *J. Phys. Chem. B*, 103, 3282-3286, (1999).
- [DOS91]: H. Dosch, T. Höfer, J. Peisl, R.L. Johnson, *Europhys. Lett.*, 15, 527, (1991).
- [DOU81]: J. Doucet, I. Denicolo, A. Craievich, *J. Chem. Phys.*, 75, 1523, (1981).
- [DOU81a]: J. Doucet, I. Denicolo, A. Craievich, A. Collet, *J. Chem. Phys.*, 75, 5125, (1981).
- [DOU84]: J. Doucet, I. Denicolo, A. Craievich, C. Germain, *J. Chem. Phys.*, 80, 1647, (1984).
- [DUR86]: U. Durig, J.K. Gimzewski, D.W. Pohl, *Phys. Rev. Lett.*, 57, 2403, (1986).
- [DUR90]: U. Durig, O. Zöger, D.W. Pohl, *Phys. Rev. Lett.*, 65, 349, (1990).
- [EAR92]: J.C. Earnshaw, C.J. Hughes, *Phys. Rev. A*, 46(8), R4494, (1992).
- [EBE94]: N. Ebel, W. Roth, E. Günther, H. von Seggern, *Surface Science*, 303, 424-432, (1994).
- [EDW54]: R.T. Edwards, *Prepr. Amer. Chem. Soc. Meeting, New York, N.Y., September*, 121-129, (1954).
- [EDW57]: R.T. Edwards, *Ind. Eng. Chem.*, 49, 750-757, (1957).
- [ELI81]: H.G. Elias, *Makromoleküle*, Hüthig & Wepf Verlag Basel, Heidelberg, New York, (1981).
- [ENS00]: H.J. Ensikat, C. Neinhuis, W. Barthlott, *International Journal of Plant Science*, 161, 143-

148, (2000).

[ENS06]: H.J. Ensikat, M. Boese, W. Mader, W. Barthlott, K. Koch, *Chemistry and Physics of Lipids*, 144, 45-59, (2006).

[FER85]: J. Ferrante, J.R. Smith, *Phys. Rev. B*, 31, 3427, (1985).

[FIN87]: G.H. Findenegg, M. Liphard, *Carbon*, Vol. 25, No. 5, 119-128, (1987).

[FOE02]: S. Förster, T. Plantenberg, *Von selbstorganisierenden Polymeren zu Nanohybrid- und Biomaterialien*, *Angewandte Chemie*, Volume 114, Issue 5, pages 712–739, March 1, (2002).

[FOR94]: S.R. Forrest, P.E. Burrows, E.I. Haskal, F.F. So, *Phys. Rev. B*, 49, 11309, (1994).

[FRB94]: C.D. Frisbie, L.F. Rozsnyai, A. Noy, M.S. Wrighton, C.S. Lieber, *Science*, 265, 2071-2074, (1994).

[FRD83]: K. Friedrich, *Advances in Polymer Science*, 52/53, 226, (1983).

[FRE85]: J.W.M. Frenken, J.F. van der Veen, *Phys. Ref. Lett.*, 54, 134, (1985).

[FRI03]: G. Friedbacher, H. Fuchs, *Angew. Chem.*, 115, 5804 –5820, (2003).

[FRI07]: D. Friebe, Dissertation, *In situ STM-Untersuchungen ultradünner Kupferchalkogenidfilme auf Au(111) Elektrodenoberflächen*, Bonn, (2007).

[FROM92]: J. Frommer, *Angew. Chem.*, 104, 1325-1357, (1992).

[FUC93]: H. Fuchs, *J. Molec. Struc.*, 292, 29-48, (1993).

[FUH99]: D. Fuhrmann, R. Gerlach, H.G. Rubahn, Ch. Wöll, *Surf. Sci.*, 424, 145-154, (1999).

[GAN00]: O. Gang, B.M. Ocko, X.Z. Wu, E.B. Sirota, M. Deutsch, *Colloids and Surfaces A, Physicochem. Eng. Aspect*, 164, 55-61, (2000).

[GAN00a]: O. Gang, B.M. Ocko, X.Z. Wu, E.B. Sirota, M. Deutsch, *J. Phys.: Condens. Matter.*, 12, A357-A362, (2000).

[GAN98]: O. Gang, B.M. Ocko, X.Z. Wu, E.B. Sirota, M. Deutsch, *Phys. Rev. Lett.*, 80(6), 1264ff, (1998).

[GAN98a]: O. Gang, X.Z. Wu, B.M. Ocko, E.B. Sirota, M. Deutsch, *Phys. Ref. E*, 58, 6086-6100, (1998).

[GAO88]: J. Gao, W.L. Jorgensen, *J. Phys. Chem.*, 92, 5813, (1988).

[GAR02]: R. Garcia, R. Perez, *Surface Science Reports*, 47, 197-301, (2002).

[GEI63]: P.H. Geil, *Polymer single crystals*, John Wiley & Sons, New York, (1963).

[GIA00]: Leanna C. Giancarlo and George W. Flynn, *Acc. Chem. Res.*, 33, 491-501, (2000).

[GIA98]: Leanna C. Giancarlo and George W. Flynn, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 49, 297-336, (1998).

[GIA98a]: Leanna Giancarlo, Donna Cyr, Karen Muyskens, George W. Flynn, *Langmuir*, 14, 1465-1471, (1998).

[GIE00]: F.J. Giessibl, S. Hembacher, H. Bielefeldt, J. Mannhardt, *Science*, 289, 422-425, (2000).

[GIE01]: F.J. Giessibl, *Appl. Phys. Lett.*, 78, 123-125, (2001).

[GIE02]: F.J. Giessibl, *Noncontact Atomic Force Microscopy, Principles of NC-AFM*, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, (2002).

- [GIE95]: F.J. Giessibl, *Science*, 276, 68-71, (1995).
- [GII94]: E.P. Gilbert, J.W. White, T.J. Senden, *Chem. Phys. Lett.*, 227, 443-446, (1994).
- [GNN94]: A. Patrick Gunning, Andrew R. Kirby, Xavier Mallard and Victor J. Morris, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, Vol 90, No. 17, 2551-2554, (1994).
- [GOO91]: F. Goodman, N. Garcia, *Phys. Rev. B*, 43, 4728-4731, (1991).
- [GRA66]: T. Graham, *Philosophical Magazine [Fourth Series]*, 32 (218), 401-420, (1866).
- [GRE23]: H. Green, *Chem. Met. Eng.*, 28, 53-57, (1923).
- [GRO70]: A.J. Groszek, *Proc. Roy. Soc. London. A*, Vol. 314, No. 1519, 473-498, (1970).
- [GUE84]: C. Guerra, V. Petraccone, P. Corradini, C. DeRosa, R. Napolitano, B.J. Pirozzi, *Polym. Sci. Polym. Phys.*, 22, 1029, (1984).
- [GUN98]: B.W. Gung, Z. Zhu, D. Zou, B. Everingham, A. Oyeamalu, R.M. Christ, J. Baudlier, *Org. Chem.*, 63, 5750, (1998).
- [HAM95]: R.J. Hamilton, *Commercial waxes: Their composition and applications*, The Oily Press, Dundee, 257-310, (1995).
- [HAM03]: I. W. Hamley, *Nanotechnologie mit weichen Materialien*, Angewandte Chemie, Volume 115, Issue 15, pages 1730–1752, April 17, (2003).
- [HAN06]: P.K. Hansma, G. Schitter, G.E. Fantner, C. Prater, *Science*, 314, 601-602, (2006).
- [HAR05]: S. Hara, S. Izumi, T. Kumagai, S. Sakai, *Surf. Sci.*, 585, Issues 1-2, 17-24, (2005).
- [HAR90]: U. Hartmann, *Adv. Mater.*, 2, 594-597, (1990).
- [HAR90a]: U. Hartmann, *Phys. Rev. B*, 42, 1541-1546, (1990).
- [HAR91]: U. Hartmann, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 9, 465-469, (1991).
- [HEM03]: S. Hembacher, F.J. Giessibl, J. Mannhart, C.F. Quate, *Appl. Phys. Sci.*, Vol. 100, No.22, 12539-12542, (2003).
- [HEK00]: B. Heck, T. Hugel, M. Iijima, G. Strobl, *Polymer*, 41, 25, (2000).
- [HEK99]: B. Heck, T. Hugel, M. Iijima, G. Strobl, *New. J. Phys.*, 1, 17.1, (1999).
- [HER90]: C. Herder, B. Christenson, *J. Coll. Int. Sci.*, 136, 541, (1990).
- [HIK73]: M. Hikosaka, T. Seto, *Polymer*, 5, 111, (1973).
- [HLA08]: G. Hlawacek, C. Teichert, *Science*, Vol. 321. no. 5885, 108-111, (2008).
- [HOA94]: L. Howald, R. Lüthi, E. Meyer, P. Güthner, H.-J. Güntherodt, *Z. Phys. B*, 93, 267, (1994).
- [HOA95]: L. Howald, R. Lüthi, E. Meyer, H.-J. Güntherodt, *Phys. Rev. B*, 51, 5484, (1995).
- [HOF98]: P. van Hoof, W. van Enckevort, M. Schoutsen, P. Bennema, X. Liu, *J. Cryst. Growth*, 183, 641-652, (1998).
- [HOL55]: D.R. Holmes, C.W. Bunn, D.J. Smith, *J. Polym. Sci.*, 17, 159, (1955).
- [HOS99]: H. Holscher, W. Allers, U.D. Schwarz, R. Wiesendanger, *Phys. Rev. Lett.*, 83, 4780-4783, (1999).
- [HOW93]: R. Howland, L. Benatar, *Park Scientific Instruments, Sunnyvale, CA, USA*, (1993).
- [HOY67]: S.E. Hoory, J.M. Prausnitz, *Trans. Faraday Soc.*, 43, 455, (1967).

- [HU95]: J. Hu, X.-D. Xiao, D.F. Ogletree, M. Salmeron, *Science*, 268, 267, (1995).
- [HUE94]: S.M. Hues, C.F. Draper, K.P. Lee, R.J. Colten, *Rev. Sci. Inst.*, 65, 1561-1565, (1994).
- [HUG99]: T. Hugel, G. Strobl, R. Thomann, *Acta. Polym.*, 50, 214, (1999).
- [HUT91]: M. Hutnuk, A.S. Argon, U.W. Suter, *Macromolecules*, 24, 5970, (1991).
- [IJ00]: M. Ijima, G. Strobl, *Macromolecules*, 33, 5204, (2000).
- [IMM80]: A. Immirzi, *Acta Cryst. B.*, 36, 2378, (1980).
- [ISH62]: D. Ishizuka, S. Matsumura, K. Kobayashi, M. Horio, *K.K. Zasshi*, 603ff, (1962).
- [ISR89]: J.N. Israelachvili, *Intermolecular and surface forces*, Academic Press (London), (1989).
- [ISR91]: J.N. Israelachvili, *Intermolecular and surface forces (2nd Edition)*, Academic Press (London), (1991).
- [ITA98]: K. Itaya, *Prog. Surf. Sci.*, 58, No.3, 121-248, (1998).
- [JAC31]: W. Jackson, J. West, *Zt. f. Krist.*, 76, 211, (1931).
- [JAN00]: A. Janshoff, M. Neitzert, Y. Oberdörfer, H. Fuchs, *Angew. Chem.*, 112, 3346-3374, (2000).
- [JEF75]: C.E. Jeffree, E.A. Baker, P.J. Holloway, *New Phytologist*, 75, 539-549, (1975).
- [JEF76]: C.E. Jeffree, E.A. Baker, P.J. Holloway, *Origins of the fine structure of plant epicuticular waxes*, Academic press, London, 119-158, (1976).
- [JEF96]: C.E. Jeffree, *Structure and ontogeny of plant cuticles*, BIOS Scientific Publishers Ltd., Oxford, 33-88, (1996).
- [JET00]: R. Jetter, M. Riederer, *Journal of Chemical Ecology*, 26, 399-412, (2000).
- [JET01]: R. Jetter, S. Schäffer, *Plant Physiology*, 126, 1725-1737, (2001).
- [JET96]: R. Jetter, M. Riederer, A. Seyer, C. Mioskowski, *Phytochemistry*, 42, 1617-1620, (1996).
- [JOG00]: N. Jongen, P. Bowen, J. Lemaitre, J.C. Valamette, H. Hoffmann, *J. Coll. Int. Sci.*, 226, 189, (2000).
- [JON00]: N.A. Jones, E.D.T. Atkins, M.J. Hill, *Macromolecules*, 33, 2642, (2000).
- [JON96]: N.A. Jones, E.D.T. Atkins, M.J. Hill, S.J. Cooper, L. Franco, *Macromolecules*, 29, 6011, (1996).
- [KEI59]: H.D. Keith, F.J. Padden, N.M. Walter, H.E. Wyckoff, *J. Appl. Phys.*, 30, 1485-1488, (1959).
- [KEL67]: A. Keller, M. J. Machin, *J. Macromol. Sci. Phys.*, 1, 41, (1967).
- [KEN78]: H.E. Kern, A. Piechocki, U. Brauer, G.H. Findenegg, *Prog. Coll. Polym. Sci.*, 65, , (1978).
- [KER96]: G. Kerstiens, *Plant Cuticles-an integrated funtional approach*, BIOS Scientific Publishers, Oxford, (1996).
- [KIS61]: A. Kiselev, *Russ. J. phys. Chem.*, 35, 111, (1961).
- [KIS64]: A. Kiselev, *Russ. J. phys. Chem.*, 38, 2753, (1964).
- [KIT95]: S. Kitamura, M. Iwatsuki, *Japanese J. Appl. Phys.*, 34, L145, (1995).
- [KIT99]: S. Kitamura, K. Suzuki, M. Iwatsuki, *Appl. Surf. Sci.*, 140, 256-270, (1999).
- [KLE90]: W. Kleber, H. Bausch, J. Bohm, *Einführung in die Kristallographie*, Verlag Technik, Berlin, (1990).

- [KLU97]: C.A. Klug, W. Zhu, K. Tasaki, J. Schaefer, *Macromolecules*, 30, 1734, (1997).
- [KNO32]: M. Knoll, E. Ruska, *Annalen der Physik*, 12, 607-661, (1932).
- [KOC05]: K. Koch, W. Barthlott, S. Koch, A. Hommes, K. Wandelt, W. Mamdouh, S. de-Feyter, P. Broekmann, *Planta*, 223, 258-270, (2005).
- [KOE98]: G. Köllensperger, G. Friedbacher, M. Grasserbauer, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 361, 716-721, (1998).
- [KOL01]: P.E. Kolattokudy, *Polyesters in higher plants*, Springer Verlag, Berlin, 4-49, (2001).
- [KOL80]: P.E. Kolattokudy, *Cutin, suberin, and waxes*, Academic press, London, New York, 571-646, (1980).
- [KOM92]: A. Koma, *Thin Solid Films*, 216, 72, (1992).
- [KRA04]: H. Kraack, B.M. Ocko, P.S. Pershan, E. Sloutskin, L. Tamam, M. Deutsch, *Langmuir*, 20, 5386-5395, (2004).
- [KRI91]: J. Krim, R. Chiarello, *J. Vac. Sci.*, 9, 1343-1346, (1991).
- [KRO99]: H.-U. Krottil, E. Weiland, T. Stifter, O. Martin, S. Hild, *Surf. Interface Anal.*, 27, 341-347, (1999).
- [KRU97]: M. Kruft, Dissertation, *Untersuchungen zur Struktur und Dynamik von Einkristallelektroden mit der elektrochemischen Rastertunnelmikroskopie*, Bonn, (1997).
- [KUC89]: H. Kuchling, *Taschenbuch der Physik*, Verlag Harry Deutsch und Thun, Frankfurt/Main, (1989).
- [LAB89]: D. van Labeke, B. Labini und C. Girard, *Chem. Phys. Lett.*, 162, 399, (1989).
- [LAN80]: L.D. Landau und E.M. Lifshitz, *Pergamon, Oxford, Vol. I*, (1980).
- [LEB94]: S.H. Leuba, G. Yang, C. Robert, B. Samori, K. van Holde, J. Zlatanova, C. Bustamente, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 91, 11621-11625, (1994).
- [LEC93]: M.D. Lechner, K. Gehrke, E.H. Nordmeier, *Makromolekulare Chemie*, Birkhäuser Verlag, Basel, Boston, Berlin, (1993).
- [LEP00]: C. Le Poulennec, J. Cousty, X. Xie, C. Mioskowski, *Surf. Sci.*, 448, 93-100, (2000).
- [LEU04]: M.E. Leunissen, W.S. Graswinckel, W.J.P. van Enkevort, E. Vlieg, *Crystal Growth & Design*, Vol. 4 No. 2, 361-367, (2004).
- [Leunissen04]: M. E. Leunissen, W. Sander Graswinckel, Willem J. P. van Enkevort, Elias Vlieg, *Crystal Growth & Design*, Vol. 4 No. 2, 361-367, (2004).
- [LIA93]: W. Liang, M.H. Whangbo, A. Wawkuschewski, H.J. Cantow, S.N. Magonov, *Adv. Mater.*, 5, 817, (1993).
- [LIN96]: W. Han, S.M. Lindsay, T. Jing, *Appl. Phys. Lett.*, 69, 4111, (1996).
- [LOR08]: N. Lorente, *Theory of Tunneling Currents and Induced Dynamics at Surfaces*, Elsevier, (2008).
- [LOV83]: A.J. Lovinger, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 21, 97ff, (1983).
- [LOZ87]: B. Lotz, J.C. Wittmann, *J. Polym. Sci.:Part B: Polym. Phys.*, 25, 1079-1087, (1987).

- [LOZ96]: B. Lotz, J.C. Wittmann, A.J. Lovinger, *Polymer*, 37, 22, 4979, (1996).
- [LUE04]: Th. Luepke, S. Dunger, J. Saenze, H.-J. Radusch, *Polymer*, 45, 6861-6872, (2004).
- [MAB98]: R. Maboudian, *Surf. Sci. Rep.*, 30, 207-269, (1998).
- [MAC04]: B.F. Macdonald, R.J. Cole, V. Koutsos, *Surf. Sci.*, 548, 41-50, (2004).
- [MAG93]: S.N. Magonov, *Appl. Spectrosc. Rev.*, 28, 1-121, (1993).
- [MAG96]: S.N. Magonov, M.-H. Whangbo, *Surface Analysis with STM and AFM*, VCH Weinheim, (1996).
- [MAG97]: S.N. Magonov, V. Elings, M.H. Whangbo, *Surf. Sci.*, 355, L385-L 391, (1997).
- [MAN51]: C.L. Mantell, *Adsorption*, McGraw-Hil, New York, (1951).
- [MAR90]: O. Marti, J. Colchero, J. Mlynek, *Nanotechnology*, 1, 141-144, (1990).
- [MAS92]: I. Massada, T. Okihara, S. Murakami, M. Ohara, A. Kawaguchi, K.-I. Katayama, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, 31, 843-852, (1992).
- [MAT87]: C.M. Mate, G.M. McClelland, R. Erlandson, S. Chiang, *Phys. Rev. Lett.*, 59, 1942-1945, (1987).
- [MAV91]: P. Maivald, H.-J. Butt, S.A.C. Gould, C.B. Prater, B. Drake, P.K. Hansma, *Nanotechnology*, 2, 103-106, (1991).
- [MEI90]: S.V. Meille, S. Brückner, *Macromolecules*, 23, 4114, (1990).
- [MEI94]: S.V. Meille, D.R. Ferro, S. Brückner, A.J. Lovinger, F.J. Padden, *Macromolecules*, 27, 2615-2622, (1994).
- [MEN01]: T.J. Menke, Dissertation, *Maßschneidern der Eigenschaften von Polypropylen Mischungen und Olefincopolymeren*, Halle, (2001).
- [MER97]: C. Merkl, T. Pfohl, H. Riegler, *Phys. Rev. Lett.*, 79, 4625, (1997).
- [MEU00]: I. Meusel, W. Barthlott, H. Kutzke, B. Barbier, *Powder Diffraction*, 15, 123-129, (2000).
- [MGN91]: O.M. Magnussen, J. Hotlos, G. Beitel, D.M. Kolb, R.J. Behm, *J. Vac. Sci. Technol.*, 9, 969-975, (1991).
- [MIB62]: M.E. Milberg, *J. Appl. Phys.*, 33, 1766ff, (1962).
- [MIC00]: F. Michaud, L. Ventolá, M.T. Calvet, M.A. Cuevas-Diarte, X. Solans, M. Font-Bardia, *Acta Crystallographica Section C*, 56, 219-221, (2000).
- [MIL60]: R.L. Miller, *Polymer*, 1, 135, (1960).
- [MIV98]: Z. Mitov, E. Kumacheva, *Phys. Rev. Lett.*, 81, 3427, (1998).
- [MIY80]: G. Natta, P. Corradini, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 18, 1047, (1959).
- [MNC72]: Z. Mencik, *J. Macromol. Sci. Phys.*, B6, 101, (1972).
- [MO03]: H. Mo, H. Taub, U.G. Volkmann, M. Pino, S.N. Ehrlich, F.Y. Hansen, E. Lu, P. Miceli, *Chem. Phys. Lett.*, 377, 99-105, (2003).
- [Mo04]: H. Mo, S. Trogisch, H. Taub, S.N. Ehrlich, U.G. Volkmann, *J. Phys: Cond. Matter*, 16, 2905-2910, (2004).
- [MTI98]: D.S. Martin, P. Weightman, J.T. Gauntlett, *Surf. Sci.*, 398, 308-317, (1998).

- [MTI98a]: D.S. Martin, P. Weightman, J.T. Gauntlett, *Surf. Sci.*, 417, 390-405, (1998).
- [MTI99]: D.S. Martin, P. Weightman, J.T. Gauntlett, *Surf. Sci.*, 424, 187-198, (1999).
- [MTJ70]: J.T. Martin, B.E. Juniper, *The cuticles of plants*, Edward Arnold, London, (1970).
- [MTY87]: Y. Martin, C.C. Williams, H.K. Wickramashinghe, *J. Appl. Phys.*, 61, 4723-4729, (1987).
- [MÜL03]: T. Müller, G.W. Flynn, *Langmuir*, 19, 2812-2821, (2003).
- [MÜL32]: A. Müller, *Proc. R. Soc. London*, A138, 514, (1932).
- [MÜL50]: E.W. Müller, *Z. Phys.*, 131, 136-142, (1950).
- [MÜN00]: D. Münter, Quarks & Co, "Reise in die Nanowelt", (2000).
- [MYO91]: T. Miyamoto, R. Kanenko, S. Miyake, *J. Vac. Sci.*, 9, 1336-1339, (1991).
- [NAC02]: W. Nachtigall, *Bionik-Grundlagen und Beispiele für Ingenieure und Naturwissenschaftler*. 2. Auflage, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, (2002).
- [NAP90]: R. Napolitano, B. Pirozzi, V. Varriale, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 28, 139, (1990).
- [NAT59]: G. Natta, P. Corradini, *J. Poly. Sci.*, 39, 29, (1959).
- [NAT59a]: G. Natta, M. Peraldo, P. Corradini, *Rend. Accad. Naz. Lincei*, 26, 14, (1959).
- [NAT60]: G. Natta, P. Corradini, *Nuevo Cimento*, 15, 1, 40, (1960).
- [NON03]: M. Nonomura et al., *J. Phys. Soc.*, 72, 2468, (2003).
- [NOR85]: D.R. Norton, A. Keller, *Polymer*, 26, 704, (1985).
- [OBE00]: Y. Oberdörfer, H. Fuchs, A. Janshoff, *Langmuir*, 9955-9958, (2000).
- [OCK86]: B.M. Ocko, A. Breslau, P.S. Pershan, J. Als-Nielsen, M. Deutsch, *Phys. Rev. Lett.*, 57, 94, (1986).
- [OCK97]: B.M. Ocko, X.Z. Wu, E.B. Sirota, S.K. Sinha, O. Gang, M. Deutsch, *Phys. Rev. E*, 55, 3164-3182, (1997).
- [OCO02]: R.D. O'Conner, B. Poliks, D.H. Bolton, J.M. Goetz, J.A. Byers, K.L. Wooley, J. Schaefer, *Macromolecules*, 35, 2608-2617, (2002).
- [OES00]: F. Oesterheld, D. Oesterheld, M. Pfeiffer, A. Engel, H.E. Gaub, D.J. Müller, *Science*, 288, 143-146, (2000).
- [OHN73]: F. Ohnesorge, *Rasterelektronenmikroskopie - Eine Einführung*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, (1973).
- [OHN93]: F. Ohnesorge, G. Binnig, *Science*, 260, 1451, (1993).
- [OKE56]: J.A. O'Keefe, *J. Opt. Soc. Am.*, 46, 359, (1956).
- [OVE94]: R.M. Overney, T. Bonner, E. Meyer, M. Röetschi, R. Lathi, L. Howland, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 12, 1973-1976, (1994).
- [PAD66]: F.J. Padden Jr., H. D. Keith, *J. Appl. Phys.*, 37, 4013, (1966).
- [PAS01]: K.R. Paserba, A.J. Gellman, *J. Chem. Phys.*, Vol. 115, No. 14, 6737-6751, (2001).
- [PCA92]: S. Piccarolo, M. Saiu, *J. Appl. Polym. Sci.*, 46, 625, (1992).
- [PEC76]: W. Pechold, E. Liska, H.P. Grossmann, P.C. Hägele, *Pure Appl. Chem.*, 46, 127, (1976).
- [PET65]: A. Peterlin, *J. Polym. Sci.*, C9, 61ff, (1965).

- [PHI96]: R.A. Phillips, M.D. Wolkowicz, *Polypropylene Handbook*, Hanser Munich, (1996).
- [PIC07]: L.M. Picco, L. Bozec, A. Ulcinas, D.J. Engledew, M. Antognozzi, M.A. Horten, M.J. Miles, *Nanotechnology*, 18, 044030-044034, (2007).
- [PLO03]: M. Plomb, W.J.P. van Eckenfort, P.J.C.M. van Hoof, C.J. van de Streek, *J. Cryst. Growth*, 249, 600-613, (2003).
- [PNN99]: R.L. Penn, J.F. Banfield, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63, 1549, (1999).
- [POS63]: D.P. Poshkus, *Trans. Faraday Soc.*, 59 (2), 177, (1963).
- [PRI01]: L.J. Prins, D.N. Reinhoudt, P. Timmerman, *Angew. Chem.*, 113, 2446-2492, (2001).
- [PUI96]: J. Puiggali, J.E. Aceituno, E. Navarro, J.L. Campos, J.A. Subirana, *Macromolecules*, 29, 8170, (1996).
- [RAB07]: U. Rabe, S. Hirsekorn, M. Reinstädter, T. Sulzbach, Ch. Lehrer, W. Arnold, *Nanotechnology*, 18, 044008-044017, (2007).
- [RAB91]: R. Lazzaroni, A. Calderone, G. Lambin, J.P. Rabe, J.L. Bredas, *Synthetic Metals*, 41-43, 525-528, (1991).
- [RAB91a]: J.P. Rabe, *Ultramicroscopy*, 42-44, 41-54, (1992).
- [RAB91b]: J.P. Rabe, S. Buchholz, *Science*, Vol. 253, No. 5018, 424-427, (1991).
- [RAB92]: J.P. Rabe, *Ultramicroscopy*, 42, 41-54, (1992).
- [RAB93]: J.P. Rabe, S. Buchholz, L. Askadskaya, *Synthetic Metals*, 54, 339-349, (1993).
- [REY94]: E.C. Reynhardt, M. Riederer, *European Biophysics Journal*, 23, 59-70, (1994).
- [RIE95]: M. Riederer, L. Schreiber, *Waxes-the transport barriers of plant cuticles*, The Oily Press, West Ferry, Dundee, Scotland, 130-156, (1995).
- [RIE96]: M. Riederer, C. Markstädter, *Cuticular waxes: a critical assessment of current knowledge*, BIOS Scientific Publishers, 189-200, (1996).
- [RIE01]: M. Riederer, *Barriere, Filter, Lebensraum – Aspekte der Biologie pflanzlicher Oberflächen*, Akademie-Journal, 1, (2001).
- [RII89]: E. Riis, T. Worm, U. Nielsen, F. Besenbacher, *App. Phys. Lett.*, 54, 2530-2531, (1989).
- [ROB98]: P. Robyr, Z. Gan, U.W. Suter, *Macromolecules*, 31, 6199, (1998).
- [ROS05]: M.J. Rost, J. W. M. Frenken et al., *Rev. Sci. Instrum.*, 76, 053710/1-053710/9, (2005).
- [RUD00]: R. Rudolf, Y. Tomm, C. Pettenkofer, A. Klein, W. Jaegermann, *Appl. Phys. Lett.*, 76, 1101, (2000).
- [SAR91]: D. Sarid, *Scanning Force Microscopy*, Oxford University Press, New York, (1991).
- [SAR94]: D. Sarid, *Scanning Force Microscopy II*, Oxford University Press, New York, (1994).
- [SED00]: Dana L. Sedin, Kathy L. Rowlen, *Anal. Chem.*, 72, 2183-2189, (2000).
- [SEL65]: V.I. Selikhova, Yu. A. Zubov, G.S. Markova, V.A. Kargin, *Polym. Sci. USSR*, 7, 232ff, (1965).
- [SFI80]: A. Sfirakis, C.E. Rogers, *Polym. Engin. Sci., Mid-March*, 20, No. 4, 294-299, (1980).
- [SHE03]: Y. Shen, P. Wu, *J.Phys.Chem.B*, 107, 4224-4226, (2003).

- [SHM02]: L. Shmuylovich, A.Q. Shen, H.A. Stone, *Langmuir*, 18, 3441, (2002).
- [SIM63]: J.G. Simmons, *J. Appl. Phys.*, 34, 1793-1803, (1963).
- [SIR87]: E.B. Sirota, P.S. Pershan, S. Amador, L.B. Sorensen, *Phys. Rev. A*, 35, 2283, (1987).
- [SIR93]: E.B. Sirota, Jr H. E. King, D. M. Singer, H.H. Shao, *J. Chem. Phys.*, 98, 5809, (1993).
- [SIR94]: E.B. Sirota, D. M. Singer, H. E. King Jr., *J. Chem. Phys.*, 100, 1542, (1994).
- [SIR94a]: E.B. Sirota, D. M. Singer, *J. Chem. Phys.*, 101, 10873, (1994).
- [SIR95]: E.B. Sirota, Jr H. E. King, H. H. Shao, D. M. Singer, *J. Phys. Chem.*, 99, 798, (1995).
- [SLO03]: E. Sloutskin, X.Z. Wu, T.B. Peterson, O. Gang, B.M. Ocko, E.B. Sirota, M. Deutsch, *Phys. Rev. E*, 68, 031605ff, (2003).
- [SMA86]: D.M. Small, *The Physical Chemistry of Lipids: From Alkanes to Phospholipids*, Plenum Press, New York, (1986).
- [SMI95]: M. Schmidt, Dissertation, *Ein neuer methodischer Ansatz zur Untersuchung des Wachstums metallischer Filme: Kombination von Austrittsarbeitsmessungen und STM*, Bonn, (1995).
- [SNE67]: H. Schnell, L. Bottenbruch, *Naturwissenschaften*, 54 Jg., Heft 12, 306-313, (1967).
- [SOM86]: A.R. Sommerfeld, P.K. Hansma, *Science*, 232, 211ff, (1986).
- [SUG95]: Y. Sugawara, M. Ohta, H. Ueyama, S. Morita, *Science*, 270, 1646, (1995).
- [SUZ05]: Y. Suzuki, H. Enoki, E. Akiba, *Ultramicroscopy*, 104, 226-232, (2005).
- [SYN28]: E.H. Synge, *Philos. Mag.*, 6, 356-362, (1928).
- [TAN06]: T. Tansel.O.M. Magnussen, *Phys. Rev. Lett.*, 96(2), 026101/1-026101/4, (2006).
- [TES85]: J. Tersoff, D.R. Hamann, *Phys. Rev. B*, 31, 805, (1985).
- [THO96]: J. Thornton, *Laser Focus World*, 32/7, 141-142, (1996).
- [TSB54]: H. Tsubomura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 27, 445-450, (1954).
- [TSO96]: A. Tsortos, S. Ohki, A. Zieba, R.E. Baier, G.H. Nancollas, *J. Colloid Interface Sci.*, 177, 257, (1996).
- [TUJ64]: A. Turner-Jones. J.M. Aizlewood, D.R. Becket, *Makromol. Chem.*, 75, 134, (1964).
- [TUR71]: W.R. Turner, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*, Vol. 10, Nr. 3, 238-260, (1971).
- [UEY95]: H. Ueyama, M. Ohta, Y. Sugawara, S. Morita, *Japanese J. Appl. Phys.*, 34, L1086, (1995).
- [UNG83]: G. Ungar, *J. Phys. Chem.*, 87, 689, (1983).
- [UNG85]: G. Ungar, N. Masi, *J. Phys. Chem.*, 89, 1032, (1985).
- [UTZ99]: M. Utz, A.S. Atallah, P. Robyr, A.H. Widmann, R.R. Ernst, U.W. Suter, *Macromolecules*, 32, 6191, (1999).
- [VEK95]: B. Venkataraman, J.J. Breen, G.W. Flynn, *J. Phys. Chem.*, 99, 6608-6619, (1995).
- [VEN03]: L. Ventolá, T. Calvet, M.A. Cuevas-Diarte, X. Solans, D. Mondieig, P. Négrier, J.C. van Miltenburg, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 5, 947-952, (2003).
- [VER48]: E.J.W. Verwey, J.Th.G. Overbeek, *Theory of Stability of Lyophobic Colloids*, Elsevier, Amsterdam, (1948).
- [VOE92]: D. Voet, J.G. Voet, *Biochemie*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, (1992).

- [WAH79]: E.E. Wahlstrom, *Optical Crystallography*, John Wiley and Sons: New York, (1979).
- [WAR96]: M.D. Ward, H.S. White, *Chemical Analysis*, 139, 107-149, (1996).
- [WEI92]: A.L. Weisenhorn, P. Maivald, H.-J. Butt, P.K. Hansma, *Phys. Rev. B*, 45, 11226-11232, (1992).
- [WHS02]: G.M. Whitesides, B. Gryzybowski, *Science*, 295, 2418, (2002).
- [WHY97]: D.R. Whitney, R. Yaris, *Macromolecules*, 30, 1741, (1997).
- [WIE94]: R. Wiesendanger, *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy*, University Press, Cambridge, (1994).
- [WIL98]: M. Wilms, P. Broekmann, M. Kruft, Z. Park, C. Stuhlmann, K. Wandelt, *Surf. Sci.*, 402-404, 83-86, (1998).
- [WIL99]: M. Wilms, M. Kruft, G. Bermes, K. Wandelt, *Rev. Sci. Instrum.*, 70, 3641-3650, (1999).
- [WIT81]: T.A. Witten, L.M. Sander, *Phys. Rev. Lett.*, 47, 1400ff, (1981).
- [WU93]: X.Z. Wu, B.M. Ocko, E.B. Sirota, S.K. Sinha, M. Deutsch, B. H. Cao, M.W. Kim, *Science*, 261, 1018, (1993).
- [WU93a]: X.Z. Wu, E.B. Sirota, S.K. Sinha, B.M. Ocko, M. Deutsch, *Phys. Rev. Lett.*, 70(7), 958, (1993).
- [WUN73]: B. Wunderlich, *Macromolecular Physics, Vol. 1, Crystal Structure, Morphology, Defects*, Academic Press, New York, London, (1973).
- [Xu03]: S.Q. Xu, E. Kumacheva, *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 1142-1148, (2003).
- [YOS91]: S. Yoshida, *Metrologia*, 28, 433-441, (1991/1992).
- [YOU72]: R. Young, J. Awd, F. Scire, *Rev. Sci. Inst.*, 43, 999-1011, (1972).
- [ZHA06]: H.M. Zhang, J.-W Yan, Z.X. Xie, B.W. Mao, X. Xu, *Chem. Eur. J.*, 12, 4006-4013, (2006).

Danksagung

Mein Dank gilt allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

Herrn Prof. Dr. Dr. h.c Klaus Wandelt für die Aufnahme in seiner Arbeitsgruppe und die schier endlose Betreuung dieser Arbeit, die er mit Ruhe und Zielstrebigkeit zu einem erfolgreichen Ende führte,

Herrn Prof. Dr. Sigurd Höger für die freundliche Übernahme des Koreferates,

Herrn Prof. Dr. Wilhelm Barthlott und Herrn. Prof. Dr. Werner Mader für die Bereitschaft zur Mitwirkung in der Promotionskommission,

Herrn Priv. Doz. Peter Broekmann und Frau Prof. Kerstin Koch für die zahlreichen und wertvollen wissenschaftlichen Anregungen,

Frau A. Kirschfink, Herrn R. Backhausen, Herrn P. Königshoven, Herrn M. Böhmer und Herrn H. Alaei sowie allen Mitarbeitern der Feinmechanik- und Elektrowerkstatt für die technisch fundierte Unterstützung.

Dr. Katrin Brandt, Dr. Caroline Zoerlein, Dr. Jan Haubrich, Christian Schlaup, Dr. Christian Breinlich, Dr. Jan Markus Essen, Dr. Sascha Hümann, Dr. Daniel Friebe, Dr. Alexander Spänig, Dr. Andreas Seemeyer, Tobi(as) Pertram, Prof. Dr. Conrad Becker, Adrian Niemietz, der Kicker-Truppe für das angenehme Arbeitsklima und die geselligen Abende,

dem FHR (Fraunhofer-Institut für Hochfrequenzphysik und Radartechnik), insbesondere Herrn Dr. Essen, für die Zeit, diese Arbeit neben meinen Aufgaben in der Abt. MHS fertigzustellen,

den Mitarbeitern der Abt. MHS für die endlosen Nachfragen „Wann bist du fertig?“

und natürlich meiner Familie (Hommes & Hüllen) für Rat und Tat in allen Belangen,

im Besonderen meiner Lebensgefährtin Nicole Hüllen für die stets liebevolle Unterstützung an guten wie auch schlechten Tagen.

Publikationsliste

Publikationen in internationalen Zeitschriften

1. Influence of uniaxially incommensurate adlayers on the surface morphology: Jodide on Cu(100), P. Broekmann, A. Spänig, A. Hommes, K. Wandelt, *Surf. Sci.*, **517**, 123-137, **(2002)**.
2. Low Coverage p(2x2)-Iodide Phase on Cu(100), A. Hommes, A. Spänig, P. Broekmann, K. Wandelt, *Surf. Sci.*, **547**, 239-247, **(2003)**.
3. Deposition of GaSb films from the Single Source Precursor [t-Bu₂GaSbEt₂]₂, S. Schulz, S. Fahrenholz, A. Kuczkowski, W. Assenmacher, A. Seemayer, A. Hommes, K. Wandelt, *Chem. Mater.*, **17** (8), 1982-1989, **(2005)** und *ChemInform*, **36**, Issue 26, (2005).
4. Structural analysis of wheat wax (*Triticum aestivum*): From the molecular level up to three dimensional crystals, K. Koch, W. Barthlott, S. Koch, A. Hommes, K. Wandelt, W. Mamdouh, S. De-Feyter, P. Broekmann, *Planta*, **Vol. 223**, 2, 258-270, **(2006)**.

Zitiert im Lehrbuch "Biology of the Plant Cuticle", edit. by Markus Riederer and Caroline Müller, *Annual Plant Reviews*, Blackwell Publishing, **(2006)**.
5. Characterization of GaSb thin films from tailor-made single-source precursors, A. Seemayer, A. Hommes, S. Hümann, S. Schulz, K. Wandelt, *J. Cryst. Growth*, **310**, **(2008)**.
6. Bottom up approach on coating oriented isotactic Polypropylene films with naturally, waxy materials: an in – situ AFM study, A. Hommes, P. Broekmann, K. Wandelt, K. Koch, W. Barthlott, *to be submitted*.

Konferenzbeiträge

Poster

- 1.** Phasenverhalten von spezifisch adsorbierten Iodid-Anionen auf einer Cu(100) Oberfläche - eine in-situ STM-Studie, A. Hommes, P. Broekmann, K. Wandelt, Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, 24. – 28.03.2003, Dresden.
- 2.** STM-, AFM- und SEM-Untersuchungen von selbststrukturierenden, organischen Schichten: Vom Mono- zum Multilagenwachstum von Octacosan-1-ol auf unterschiedlichen Modellsubstraten, K. Koch, W. Barthlott, S. Koch, A. Hommes, P. Broekmann, W. Mamdouh, S. De-Feyter, K. Wandelt, Jahrestagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft-Physik seit Einstein, 04. – 09.03.2005, Berlin.
- 3.** European Conference on Nanoscience and Technology - ECOS, 04. – 09.09.2005, Berlin,
 - a)** *Model studies on the growth of epicuticular wax layers: AFM, STM and SEM investigations,*
A. Hommes, K. Koch, P. Broekmann, W. Barthlott and K. Wandelt.
 - b)** *Biomimetic hydrophobic surfaces by self-assembly of plant waxes,*
A. Dommisse, W. Barthlott, K. Wandelt, P. Broekmann, A. Hommes, K. Koch.
- 4.** Wax crystal analysis: from the molecular level to three dimensional crystals, K. Koch, W. Barthlott, S. Koch, A. Hommes, S. de Feyter, K. Wandelt, P. Broekmann, SPM in live Science (JPK-Instruments), 13.10.2005, Berlin.
- 5.** Modelling of epicuticular wax layers: Selfassembly of Octacosan-1-ol on artificial surfaces, A. Hommes, K. Koch, P. Broekmann, W. Barthlott and K. Wandelt, International Conference on Nanoscience and Technology, 30.07. – 04.08.2006, Basel, CH.
- 6.** Surface Characterisation of MOCVD Single Source Precursor Grown GaSb-films, A. Seemayer, A. Hommes, S. Hümann, R. Hunger, S. Schulz, K. Wandelt, Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, 25. – 29.02.2008, Berlin.
- 7.** Characterization of GaSb thin films from tailor-made single-source precursors, A. Seemayer, A. Hommes, S. Hümann, S. Schulz, K. Wandelt, 14th International conference on Metalorganic Vapor Phase Epitaxy, ICMOVPE-XIV, 01. - 06.06.2008, Metz, France.
- 8.** Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, 22. – 27.03.2009, Dresden,
 - a)** *Experimentelle Untersuchungen der Adsorption und des Kristallwachstums von Komponenten epikutikularer Wachse,* A. Hommes, W. Barthlott, K. Wandelt.
 - b)** *Surface Characterisation of GaSb-films grown by MOCVD,* A. Seemayer, A.

Hommes, S. Hümann, D. Vogel, S. Schulz, K. Wandelt.

- 9.** Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, 21. – 26.03.2010, Regensburg,

a) *Investigations on the self-assembly process of Octacosan-1-ol and its derivatives on artificial surfaces*, A. Hommes, W. Barthlott, K. Wandelt.

b) *Experimental studies of dielectric constants in multi-layer systems*, A. Hommes, C. Krebs, G. Luedtke, D. Nüßler, K. Wandelt.

Vorträge

- 1.** Low coverage iodid phases on Cu(100) - an in-situ STM study, A. Hommes, A. Spaenig, P. Broekmann, K. Wandelt, 12th International Conference on Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy and Related techniques, 20. – 25.06.2003, Eindhoven, NL.
- 2.** Biomimetic hydrophobic surfaces by self-assembly of plant waxes, A. Dommissie, W. Barthlott, K. Wandelt, P. Broekmann, A. Hommes, K. Koch, European Conference of Surface Science (ECOSS23), 04. - 09.09.2005, Berlin.
- 3.** Plant Waxes as Templates for Microstructured Biomimetic Surfaces, K. Koch, A. Dommissie, A. Hommes, P. Broekmann, K. Wandelt, W. Barthlott, S. Gorb, International Conference on Nanoscience and Technology, 30.07. – 04.08.2006, Basel, CH.
- 4.** Investigations on Signatures of Projectiles for Sniper Detection Applications, A. Hommes, H. Essen, P. Knott, IEEE Aerospace and Electronics Systems Society: IEEE Radar Conference, RadarCon 2008, Piscataway, NJ: IEEE, 6 pp, 26. – 30.05. 2008, Rome, Italy.
- 5.** Material Scanner in the Submillimetre-Wave Region: Configuration and Signal Processing, C. Krebs, S. Schneider, A. Hommes, D. Nüßler, Millimetre wave and terahertz sensors and technology: Bellingham, WA: SPIE, 2008. (SPIE Proceedings Series 7117), 17-18 September 2008, Cardiff, Wales, United Kingdom.